

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR INGÉNIEUR

par

Paul FRANÇOIS

Ingénieur-chimiste E. S. C. I. L.
Licencié ès-sciences

Première Thèse

RECHERCHES DANS LA SÉRIE DU BICYCLO (2, 2, 2)-OCTANE
ET DU BICYCLO (3, 2, 1)-OCTANE

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES par la FACULTÉ

Soutenues le 25 Septembre 1965 devant la Commission d'Examen :

MM. J. COLONGE	Président
J. CHOPIN	} Membres du Jury
J.-C. MERLIN	

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR INGÉNIEUR

par

Paul FRANÇOIS

Ingénieur-chimiste E. S. C. I. L.
Licencié ès-sciences

Première Thèse

RECHERCHES DANS LA SÉRIE DU BICYCLO (2, 2, 2)-OCTANE
ET DU BICYCLO (3, 2, 1)-OCTANE

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES par la FACULTÉ



Soutenues le 25 Septembre 1965 devant la Commission d'Examen :

MM. J. COLONGE	Président
J. CHOPIN	} Membres du Jury
J.-C. MERLIN	

UNIVERSITE DE LYON - FACULTE DES SCIENCES.

Doyens honoraires.

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs honoraires.

MM. de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD,
EYRAUD Henri, DEJARDIN, VIRET.

Doyen.

M. BRACONNIER.

Assesseurs.

MM. MESNARD
BOIDIN.

Professeurs.

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie Industrielle
COURTY	Chimie-physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie générale II
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire

MM. BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS de CECCATTY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie générale
CHANEL	Psychophysiologie
MAURY	Méthodes mathématiques de la physique
DEPRAZ	Physique nucléaire
GAUTHIER Jean	Chimie
GAUME	Physique expérimentale

Professeurs sans chaire.

MM. FERON	Mathématiques
LAFORGUE	Physique
LEGAY	Zoologie expérimentale S. P. C. N.
UZAN	Physique S. P. C. N.
CHENEVOY	Géologie appliquée
GINET	Zoologie
ASCH	Physique
MICHEL Pierre	Minéralogie
DUCET	Biologie végétale
Mlle MAITROT	Physique
GEVIN	Géologie générale
PONASSE	Mathématiques
d'INCAN	Physique
LEFEBVRE	Mathématiques
PERNET	Mathématiques
CHERY	Physique
BERGEON	Physique C. S. U.

Mle	GAUTHERON	Chimie biologique
	DESCOTES	Chimie organique
	ERBEIA	Physique
Mme	ERICSON	Physique générale
	LEMOIGNE	Botanique

Maîtres de Conférences.

MM.	MARTEL	Mécanique
	MATHIEU	Mécanique des Fluides
	PICARD Philippe	Mathématiques
	DEMARCO	Géologie générale
	MICHEL Georges	Biochimie
	LEBRETON	Biologie végétale
	DAVID Jean	Biologie animale
	TOUSSET	Chimie propédeutique
	FEUVRAIS	Physique Electricité
	PICARD Claude	Mathématiques
	SCHMITT	Physique M. P. C.
	LAURENT	Chimie organique
	ROT	Mathématiques
	BETHOUX	Mathématiques T. M. P.
Mle	CALAIS	Mathématiques C. S. U.
	GUSAKOW	Physique
Mle	THOMAS	Chimie minérale

Maître de Conférences adjoint.

M.	PIERRON	Chimie
----	---------	--------

Conseiller administratif.

M.	BURNET
----	--------

Secrétaire Principal Honoraire.

M.	ROUX.
----	-------



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553406_0022

A MON MAITRE
MONSIEUR LE PROFESSEUR J. COLONGE
DIRECTEUR
DE L'ECOLE SUPERIEURE DE CHIMIE INDUSTRIELLE DE LYON
TITULAIRE DE LA CHAIRE DE CHIMIE ORGANIQUE
A LA FACULTE DES SCIENCES DE LYON.

Hommage de profonde et respectueuse gratitude.

A MES PARENTS.

A MA FEMME.

Le présent travail a été effectué de 1961 à 1965 au laboratoire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences de Lyon.

Avant de l'exposer, nous tenons à exprimer à notre Maître, Monsieur le Professeur J. COLONGE, notre respectueux attachement et notre profonde reconnaissance pour la bienveillance avec laquelle il a constamment guidé nos recherches et nous a fait bénéficier de sa haute compétence en chimie organique.

Qu'il nous soit permis d'adresser nos remerciements à Messieurs les Professeurs J. CHOPIN et J.C. MERLIN pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de faire partie de notre Jury.

Nous sommes heureux d'exprimer notre gratitude à la Société des Usines Chimiques RHONE-POULENC et tout particulièrement à son Directeur Scientifique, Monsieur le Professeur R. PAUL, pour l'aide matérielle grâce à laquelle cette étude a pu être entreprise et menée à bien.

Nous n'oublions pas ce que nous devons à Messieurs les Professeurs de l'ECOLE SUPERIEURE DE CHIMIE INDUSTRIELLE DE LYON dont l'enseignement et les conseils nous ont été si précieux.

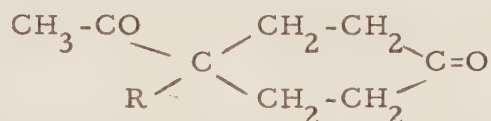
Nous remercions le personnel du Laboratoire de Micro-analyse C.N.R.S. de la Chaire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences de Lyon et tout particulièrement Monsieur R. SEMET, pour sa collaboration aussi amicale que dévouée.

Nos remerciements vont aussi à Madame Y. RANC pour son aide si précieuse au cours de la rédaction de ce travail.

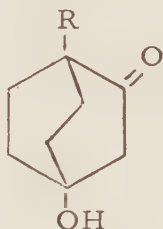
Il nous est particulièrement agréable de remercier tous nos camarades de laboratoire pour leur collaboration amicale.

INTRODUCTION .

Les δ -dicétones ont fait l'objet de nombreux travaux en raison de leur grande aptitude à se cycliser. Mais, des δ -dicétones comportant déjà un cycle et du type :



ont été récemment préparées et encore peu étudiées ; elles ont montré une tendance très nette à se cycliser, permettant ainsi d'obtenir des cétons bicycliques :



et montrent ainsi une différence de réactivité entre les deux groupements cétoniques.

Les structures bicycliques peuvent se transformer, sous l'action de réactifs ioniques, ce qui donne lieu au passage du bicyclo-(2,2,2) octane au bicyclo-(3,2,1) octane.



Notre préoccupation principale a été d'établir avec certitude les structures des composés supposés être dérivés du bicyclo-(3, 2, 1) octane.

Dans la première partie de notre travail, nous étudierons la cyclocétolisation des alcool-4 acétyl-4 cyclohexanones-1 ainsi que leur comportement vis-à-vis de certains réducteurs.

La seconde partie sera consacrée à l'étude de la structure des composés bicycliques obtenus.

La mise en évidence de la transposition des composés bicycliques, en milieu acide, fera l'objet de la troisième partie.

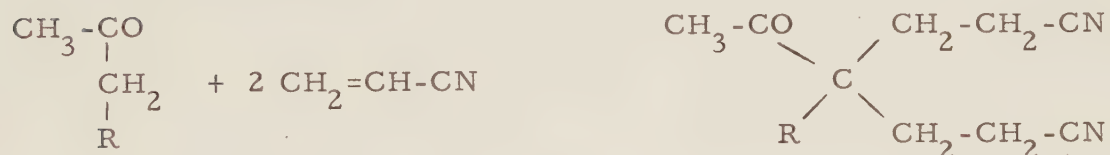
PREMIERE PARTIE.

REDUCTION DES ALCOYL-4 ACETYL-4 CYCLOHEXANONES .

PARTIE THEORIQUE.

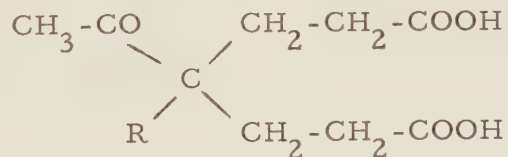
Les alcoyl-4 acétyl-4 cyclohexanones ont été préparées pour la première fois par COLONGE et VUILLEMEY (1). Les différentes étapes de la synthèse sont les suivantes :

a) Condensation d'une méthylcétone avec l'acrylonitrile :

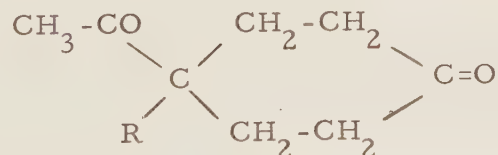


et obtention d'un γ -acétyl γ -alcoylpimélonitrile.

b) Hydrolyse du dinitrile en diacide correspondant :



c) Obtention de la δ -dicétone par cyclisation :

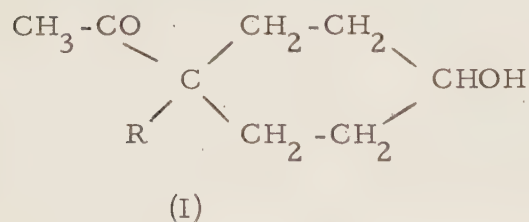


Notre but était d'étudier les propriétés des alcoyl-4 acétyl-4 cyclohexanones ; nous les avons d'abord soumises à la réduction catalytique en vue d'obtenir les δ -glycols correspondants.

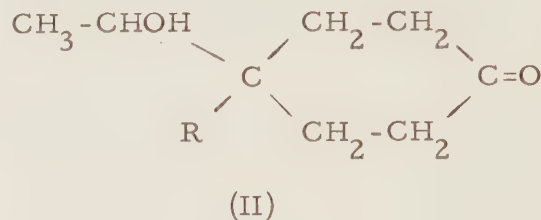
Hydrogénées en présence de nickel Raney à la température et sous la pression ordinaires, nous avons constaté que l'absorption d'hydrogène se limitait à une mole de gaz pour une mole de δ -dicétone.

Deux cas se présentaient donc :

1° - ou bien l'hydrogénation affecte un seul groupement carbonyle et, dans ce cas, nous devons chercher lequel des δ -cétols (I) ou (II) s'est formé :

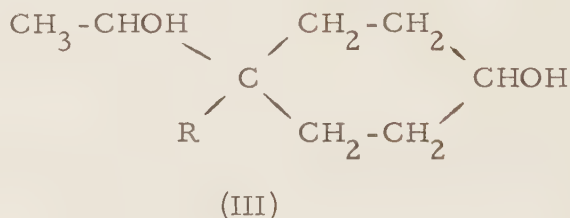


Alcoyl-4 acétyl-4 cyclohexanol-1



Alcoyl-4 (α -éthylol)-4 cyclohexanone-1

2° - ou bien l'hydrogène se fixe simultanément sur les deux fonctions cétone ; dans quel cas, nous obtiendrons en fin d'absorption, outre les δ -cétols (I) et (II), le δ -glycol (III) et de la δ -dicétone de départ qui n'aura pas réagi :



Alcoyl-4 (α -éthylol)-4 cyclohexanol-1.

La première hypothèse implique la possibilité d'une hydrogénéation sélective en présence de nickel Raney permettant de ne réduire qu'une fonction cétone.

La seconde hypothèse, par contre, ne permet pas de trouver une justification à l'arrêt de l'hydrogénéation à la valeur exacte indiquée.

Nous avons séparé et analysé les produits de réduction obtenus dans ces conditions. Nous nous sommes toujours trouvés en présence d'un seul produit et nous avons noté l'absence de la δ -dicétone de départ à la fin de la réaction.

Le spectre infrarouge du produit formé nous a montré qu'il s'agit bien d'un cétol. L'un de ceux-ci, réagissant avec le chlorhydrate de semicarbazide, a permis d'obtenir une semicarbazone parfaitement cristallisée et ayant un point de fusion constant. Nous sommes donc fondés à penser que notre première hypothèse est bonne.

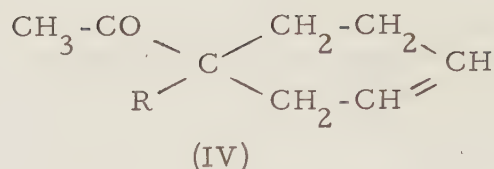
Nos alcoyl-4 acétyl-4 cyclohexanones-1 ont été alors soumises à la réduction par le borohydrure de lithium en employant une technique courante (2). Nous avons obtenu les δ -glycols correspondants. Les spectres infrarouges de ces composés montrent l'absence totale des bandes caractéristiques de la fonction cétone.

Nous sommes donc amenés à conclure que l'hydrogénéation catalytique des alcoyl-4 acétyl-4 cyclohexanones-1, en milieu alcoolique, en présence de nickel Raney, à la température ordinaire et sous la pression atmosphérique, affecte sélectivement une seule fonction cétone.

Les δ -dicétones étudiées possèdent une fonction cétone juxta-nucléaire, l'autre étant nucléaire. En vue de déterminer laquelle se réduit catalytiquement, nous avons réalisé l'ensemble des réactions suivantes :

- a) le cétol est déshydraté sur acide phosphorique à 85 % :
Nous obtenons ainsi une cétone éthylénique.

1° - Si le cétol est du type (I) (voir p. 6), donc possédant l'hydroxyle nucléaire, la déshydratation conduit à un cyclohexène di-substitué (IV), c'est-à-dire à l'alcoyl-1 acétyl-1 cyclohexène-3 :

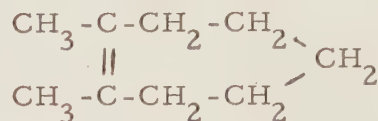
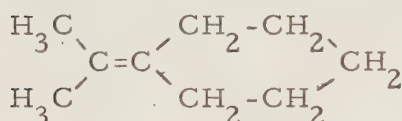


2° - Si nous partons au contraire du composé (II), la déshydratation de l'alcool juxtanucléaire entraîne des modifications de structure et la formation de plusieurs produits. MEERWEIN l'a bien montré (3) dans la déshydratation du méthyl-1 (α-éthylol)-1 cyclohexane par le chlorure de zinc ; il a obtenu au moins deux produits :

l'isopropylidèncyclohexane

et le

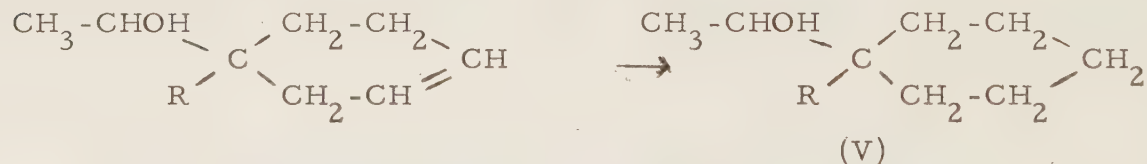
diméthyl-1,2 cycloheptène-1



Mais, en déshydratant le cétole dérivé de la méthyl-4 acétyl-4 cyclohexanone-1 (R = CH₃), nous avons obtenu un seul produit, une cétole éthylénique, dont les caractéristiques coïncident bien avec celles données dans la littérature (4, 5) pour le méthyl-1 acétyl-1 cyclohexène-3, c'est-à-dire un composé du type (IV).

Ceci nous indique donc que l'hydrogénation de la δ-dicétole nous a conduit au cétole du type (I) .

b) La cétole éthylénique (IV) est ensuite réduite en alcool cyclohexénique par le borohydrure de lithium, puis, par hydrogénation catalytique sur nickel Raney, en l'alcool saturé cyclohexanique correspondant (V) :



C'est ainsi que nous avons obtenu, à partir du méthyl-1 acétyl-1 cyclohexène-3 (R = CH₃), un alcool saturé dont les caractéristiques coïncident avec celles du méthyl-1 (α-éthylol)-1 cyclohexane (6).

Les deux concordances successives, d'une part, entre les méthyl-1 acétyl-1 cyclohexènes et, d'autre part, entre les méthyl-1 (α-éthylol)-1 cyclohexanes, nous prouvent que c'est bien le groupement

carbonyle nucléaire qui est réduit en alcool secondaire lors de l'hydrogénation catalytique sur nickel Raney et que nous obtenons le cétol du type (I).

DISCUSSION .

A notre connaissance, c'est la première fois que l'hydrogénation d'une δ -dicétone, sur nickel Raney, conduit à un δ -cétol. Ce catalyseur n'est pas spécialement sélectif. Cependant, il faut souligner que, dans le cas des cétones éthyléniques, l'hydrogénation donne le plus souvent les cétones saturées correspondantes avant les alcools (7, 8), mais il faut noter qu'il s'agit là de la réduction de deux fonctions différentes.

Seul RUGGLI (9) a obtenu, dans les mêmes conditions de température et de pression que nous, un α -cétol à partir d'une α -dicétone, en stoppant l'hydrogénation à temps. C'est le seul cas que nous connaissons de sélectivité du nickel Raney entre deux fonctions cétone d'une même molécule.

Cette semi-hydrogénation de δ -dicétones met en cause deux facteurs pouvant intervenir :

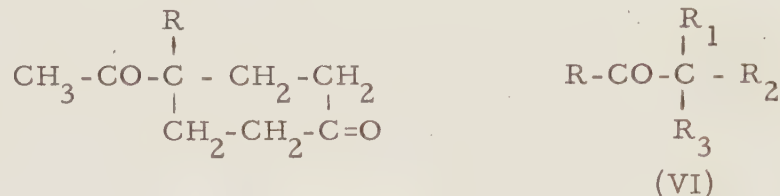
- A - le catalyseur
- B - les δ -dicétones.

A - INFLUENCE DU CATALYSEUR.

De très nombreux travaux ont été consacrés à l'étude des catalyseurs d'hydrogénation et de très nombreux brevets ont été pris dans l'industrie. Le nickel Raney est le plus courant mais il n'est pas le plus efficace. Le palladium et le platine, en particulier, possèdent une activité catalytique supérieure au nickel Raney (10, 11, 12, 13). Nous avons opéré à une température moyenne de 20° et sous la pression atmosphérique. Or, tous les brevets préconisent l'hydrogénation à des températures variant de 80 à 200° et sous des pressions oscillant entre 60 et 250 atmosphères. Ces conditions de température et de pression élevées permettent de faire progresser les rendements vers des valeurs optima et d'abréger le temps de réaction (14). En effet, le rendement de l'hydrogénation des cétones, sur nickel Raney, n'est jamais total (12, 15), bien que presque toujours assez élevé. C'est surtout la vitesse d'hydrogénation qui différencie le nickel Raney du palladium et du platine. Néanmoins, le nickel Raney peut être activé soit par addition de sels de palladium ou de platine (16, 17), soit, plus simplement, en ajoutant une trace de soude (18) ou de triéthylamine (11, 17).

B - INFLUENCE DES δ -DICETONES.

Les alcoyl-4 acétyl-4 cyclohexanones-1 présentent un groupement acétyle greffé sur un carbone quaternaire comme chez les pinacolones (VI) :



Or, FAILLEBIN (19) et VAVON (20) ont étudié l'hydrogénation catalytique de diverses pinacolones ou de cétones s'en rapprochant par leur configuration. En particulier, ils ont comparé la vitesse d'hydrogénation des cétones aliphatiques saturées en C_9 . Ils ont montré que cette vitesse de réaction décroît dans des proportions très importantes depuis la nonanone-2 jusqu'à l'hexaméthylacétone.

D'autres auteurs (21) ont montré que les cétones pinacoliques étaient également très difficilement réductibles par la méthode de Clemmensen et notamment, que les rendements ne dépassaient pas, pour la plus simple : méthyltertiobutylcétone : $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, la valeur de 50 % en néohexane $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ et que l'on retrouvait toujours 50 % de la cétone mise en réaction.

Si nous soulignons que FAILLEBIN et VAVON utilisaient lors de leurs travaux le platine comme catalyseur d'hydrogénation, nous voyons que la semihydrogénation de nos alcoyl-4 acétyl-4 cyclohexanones-1 peut être attribuée à deux causes simultanées, à savoir :

a) l'emploi d'un catalyseur, le nickel Raney, qui s'avère être un catalyseur à trop faible activité pour permettre de réduire une fonction cétone difficilement réductible d'elle-même.

b) l'empêchement stérique.

C'est pourquoi le δ -glycol ne peut être obtenu que par l'action d'un agent réducteur puissant et hautement spécifique de la fonction cétone, tel le borohydrure de lithium, qui réagit sur les cétones même très encombrées, du type stéroïde par exemple (22).

PARTIE EXPERIMENTALE.

A - PREPARATION DES ALCOYL-4 ACÉTYL-4 CYCLOHEXANONES-1.

Nous avons employé les procédés de COLONGE et VUILLEMEY (1) sans y apporter de modifications.

1° - Obtention des γ -alcoyl γ -acétylpimélonitriles par condensation d'une méthylcétone avec l'acrylonitrile (23).

- | | |
|-----------------|---------------------|
| a) $R = CH_3$ | méthyléthylcétone |
| b) $R = C_6H_5$ | méthylbenzylcétone. |

2° - Passage aux acides γ -alcoyl γ -acétylpiméliques (23)

Hydrolyse des nitriles précédents en milieu potassique.

3° - Préparation des alcoyl-4 acétyl-4 cyclohexanones-1 -

Méthode de BLANC (24), c'est-à-dire chauffage en présence d'anhydride acétique des diacides précédents et décarboxylation des anhydrides obtenus.

Nous avons ainsi obtenu la méthyl-4 acétyl-4 cyclohexanone-1 et la phényl-4 acétyl-4 cyclohexanone-1.

B - REDUCTION DES ALCOYL-4 ACÉTYL-4 CYCLOHEXANONES-1
PAR LE BOROHYDRURE DE LITHIUM.

Réactifs - Méthyl-4 acétyl-4 cyclohexanone-1 : 15,4 g
Borohydrure de potassium : 10,8 g
Chlorure de lithium : 9,5 g
Tétrahydrofurane anhydre : 100 cm³

Mode opératoire général - Le borohydrure de potassium et le chlorure de lithium sont placés dans un ballon tétacol muni d'une agitation centrale, d'une ampoule de coulée, d'un réfrigérant et d'une gaine thermométrique, puis le solvant est ajouté. La dicétone est coulée lentement de telle façon que la température ne dépasse pas 20°. Le refroidissement extérieur du ballon par un bain d'eau glacée peut être nécessaire. Lorsque la dicétone est coulée, nous laissons l'agitation se poursuivre pendant 1 h, puis, nous ajoutons lentement 100 cm³ d'eau pour hydrolyser le complexe. Après filtration, pour éliminer les produits solides minéraux, nous chassons la majeure partie du tétrahydrofurane. La solution restante est épuisée à l'éther. Après séchage de la solution étherée sur carbonate de potassium, le solvant est éliminé et nous distillons le résidu; Rdt = 85 %.

Méthyl-4 (α-éthylol)-4 cyclohexanol-1 C₉H₁₈O₂.

Produit très visqueux, incolore, à faible odeur, Eb₁ = 122°.

Analyse C₉H₁₈O₂ : Calc. % : C 68,35 H 11,38
Tr. : 68,20 11,35.

Spectre I.R. - N° 1 page 86 .

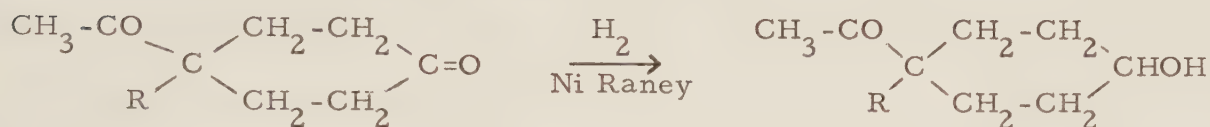
Phényl-4 (α-éthylol)-4 cyclohexanol-1 C₁₄H₂₀O₂.

Réactifs - Phényl-4 acétyl-4 cyclohexanone-1 : 20 g
Borohydrure de potassium : 10,8 g
Chlorure de lithium : 9,5 g
Tétrahydrofurane : 150 cm³

Solide blanc, cristallisé ; Rdt = 91 % ; F = 96° (éther de pétrole).

Analyse $C_{14}H_{20}O_2$: Calc. % : C 76,32 H 9,15
Tr. : 76,36 9,29.

C - HYDROGENATION DES ALCOYL-4 ACETYL-4 CYCLOHEXANONES-1 SUR NICKEL RANEY.



Réactifs - Méthyl-4 acétyl-4 cyclohexanone-1 : 15,4 g
Nickel Raney (30 % de nickel) : 10 g₃
Alcool : 100 cm

Volume d'hydrogène théorique : 2,24 l
Volume d'hydrogène absorbé : 2,20 l durée : 4 h.

Le nickel est séparé par centrifugation , l'alcool est chassé sous pression réduite ; Rdt = 90 %.

Méthyl-4 acétyl-4 cyclohexanol-1 $C_9H_{16}O_2$.

Solide blanc, F = 55° ; Eb₁ = 104°.

Analyse $C_9H_{16}O_2$: Calc. % : C 69,23 H 10,25
Tr. : 69,06 10,36.

Semicarbazone - Cristaux blancs (alcool) , F = 210°.

Analyse $C_{10}H_{19}O_2N_3$: Calc. % : N 19,71 ; Tr. % : 19,84.

Spectre I.R. - N° 2 page 86 .

Phényl-4 acétyl-4 cyclohexanol-1 $C_{14}H_{18}O_2$.

Réactifs - Phényl-4 acétyl-4 cyclohexanone-1 : 21,6 g
 Nickel Raney : 10 g
 Alcool absolu : 400 cm³

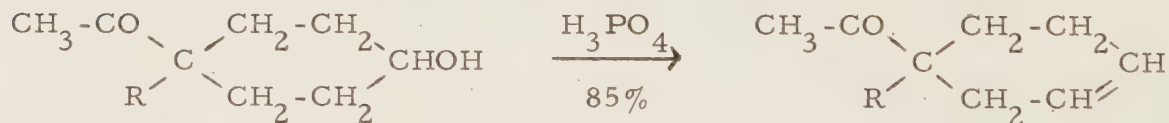
La dicétone est difficilement soluble dans l'alcool absolu, ce qui nécessite un volume important de solvant.

La quantité d'hydrogène théorique : 2,24 l est absorbée en 4 h d'agitation. Après les opérations habituelles, nous obtenons, par distillation sous pression très réduite, un produit cristallisant dans le réfrigérant ; Rdt = 80 %.

Solide blanc, F = 87° ; Eb_{0,7} = 160°.

Analyse $C_{14}H_{18}O_2$: Calc. % : C 77,02 H 8,31
 Tr. : 77,05 8,19.

D - DESHYDRATATION DES ALCOYL-4 ACÉTYL-4 CYCLO-
 HEXANOLS-1 SUR ACIDE PHOSPHORIQUE.



Réactifs - Méthyl-4 acétyl-4 cyclohexanol-1 : 11 g
 Acide phosphorique 85 % : 11 g

Le mélange réactionnel est maintenu durant 1 h à la température de reflux. Après refroidissement, il reste dans le ballon une masse noire et pâteuse qu'il faut reprendre à l'éther. Cette solution

éthérée est décantée, lavée par une solution aqueuse de carbonate de potassium à 10 % et enfin lavée à l'eau. Après séchage sur sulfate de sodium, l'éther est chassé et le produit de la réaction est obtenu par distillation sous pression réduite ; Rdt = 45 %.

Méthyl-1 acétyl-1 cyclohexène-3 $C_9H_{14}O$.

Liquide incolore, d'odeur camphrée ; $Eb_{25} = 85^\circ$; $d_4^{25} = 0,945$; $n_D^{25} = 1,467$; R. M. Calc. 41,10 ; Obs. 40,60.

Analyse $C_9H_{14}O$	: Calc. %	: C	78,26	H	10,14
	Tr.	:	78,04		10,01.

Semicarbazone - Solide blanc (alcool), $F = 161^\circ$.

Analyse $C_{10}H_{17}ON_3$: Calc. % : N 21,53 ; Tr. % : 21,31.

Spectre I.R. - N° 3 page 86 .

Bibliographie - PINES (4) donne : $Eb_{25} = 82-84^\circ$; $n_D^{20} = 1,4685$;

WESTFAHL (5) : $Eb_5 = 67-70,5^\circ$; semicarbazone, $F = 162,5^\circ$ (éthanol).

Phényl-1 acétyl-1 cyclohexène-3 $C_{14}H_{16}O$.

Réactifs - Phényl-4 acétyl-4 cyclohexanol-1 : 7 g
Acide phosphorique 85 % : 14 g

Nous avons suivi le même mode opératoire que ci-dessus ;
Rdt = 40 % ; le produit cristallise très lentement.

Solide blanc, $F = 51^\circ$; $Eb_{0,6} = 103^\circ$.

Analyse $C_{14}H_{16}O$	: Calc. %	: C	83,95	H	8,05
	Tr.	:	83,45		8,06.

Spectre I.R. - N° 4 page 88 .

E - REDUCTION DES ALCOYL-1 ACÉTYL-1 CYCLOHEXENES-3
PAR LE BOROHYDRURE DE LITHIUM.



<u>Réactifs</u> - Méthyl-1 acétyl-1 cyclohexène-3	:	13,8 g
Borohydrure de potassium	:	6 g
Chlorure de lithium	:	5 g
Tétrahydrofurane anhydre	:	80 cm ³

Nous opérons suivant le procédé précédemment décrit ; Rdt = 85 %.

Méthyl-1 (α-éthylol)-1 cyclohexène-3 C₉H₁₆O.

Liquide incolore, d'odeur légèrement camphrée ; Eb₂₅ = 95° ;
d₄²⁵ = 0,943 ; n_D²⁵ = 1,482 ; R. M. Calc. 42,62 ; Obs. 42,38.

Analyse C ₉ H ₁₆ O : Calc. % :	C	77,14	H	11,42
Tr.	:	77,06	:	11,38.

Spectre I.R. - N° 5 page 88 .

Phényl-1 (α-éthylol)-1 cyclohexène-3 C₁₄H₁₈O.

<u>Réactifs</u> - Phényl-1 acétyl-1 cyclohexène-3	:	20 g
Borohydrure de potassium	:	6 g
Chlorure de lithium	:	5 g
Tétrahydrofurane anhydre	:	120 cm ³

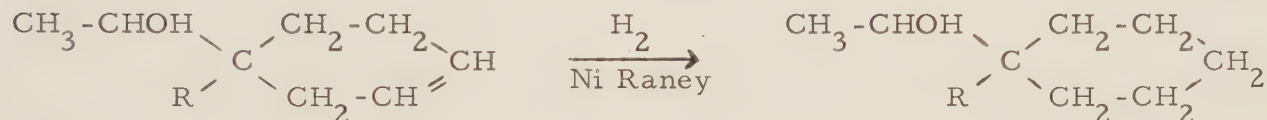
Une seule modification est apportée au procédé habituel. La cétone étant solide, elle est dissoute dans une partie du tétrahydrofurane pour la coulée ; Rdt = 90 %.

Liquide incolore, très visqueux ; $Eb_{0,7} = 118^{\circ}$; $n_D^{25} = 1,5563$.

La densité n'a pu être prise par suite de la viscosité du produit.

Analyse $C_{14}H_{18}O$: Calc. % : C 83,12 H 8,97
Tr. : 82,90 8,95.

F - OBTENTION D'ALCOYL-1 (α -ETHYLOL)-1 CYCLOHEXANES.



Réactifs - Méthyl-1 (α -éthylol)-1 cyclohexène-3 : 14 g
Nickel Raney : 10 g₃
Alcool : 100 cm³

La quantité théorique d'hydrogène est absorbée après 45 mn d'agitation. Après les traitements habituels, nous obtenons un produit liquide incolore ; Rdt = 90 %.

Méthyl-1 (α -éthylol)-1 cyclohexane $C_9H_{18}O$.

Liquide ; $Eb_{13} = 83^{\circ}$; $d_4^{25} = 0,925$; $n_D^{25} = 1,470$; R.M. Calc. 43,08 ; Obs. 42,90.

Analyse $C_9H_{18}O$: Calc. % : C 75,99 H 12,75
Tr. : 75,99 12,48.

Bibliographie - MEERWEIN (6) donne : $Eb_{13} = 83,5^{\circ}$; $d_4^{20} = 0,9312$; $n_D^{20} = 1,472$.

Spectre I.R. - N° 6 page 88 .

Phényl-1 (α -éthylol)-1 cyclohexane $C_{14}H_{20}O$.

Réactifs - Phényl-1 (α -éthylol)-1 cyclohexène-3 : 4 g
Nickel Raney : 5 g₃
Alcool : 50 cm³

Le volume théorique d'hydrogène est absorbé en 20 mn.
Après le traitement habituel, nous obtenons un produit incolore très visqueux ; Rdt = 95 %.

Huile visqueuse , $Eb_{0,8} = 122^{\circ}$; $n_D^{25} = 1,5435$.

Analyse	$C_{14}H_{20}O$	:	Calc. % :	C	82,30	H	9,86
			Tr.	:	82,49		9,66.

ETUDE SPECTRALE INFRAROUGE.

Nous avons étudié certains composés avec un spectrographe infrarouge PERKIN-ELMER, modèle 21.

<u>Spectres N° 1</u>	Méthyl-4 (α -éthylol)-4 cyclohexanol-1.
N° 2	Méthyl-4 acétyl-4 cyclohexanol-1 .
N° 3	Méthyl-1 acétyl-1 cyclohexène-3.
N° 4	Phényl-1 acétyl-1 cyclohexène-3 .
N° 5	Méthyl-1 (α -éthylol)-1 cyclohexène-3.
N° 6	Méthyl-1 (α -éthylol)-1 cyclohexane.

Sur ces spectres (pp. 86 - 88) apparaissent les bandes caractéristiques suivantes :

a) fonction alcool secondaire :

1° - vibration de valence du groupement OH :

3350 cm^{-1} (1) , 3230 cm^{-1} (2) , 3425 cm^{-1} (5), 3400 cm^{-1} (6)

2° - vibration de valence C-O :

1095 cm^{-1} (1), 1090 cm^{-1} (5) , 1100 cm^{-1} (6), 1055 cm^{-1} (cyclohexanol) (1), 1055 cm^{-1} (2), 1055 cm^{-1} (6).

b) groupements -C-CH₃ :

1° - vibration de fréquence C-H :

2875 cm^{-1} (1), 2875 cm^{-1} (2), 2875 cm^{-1} (3), 2860 cm^{-1} (4),
 2875 cm^{-1} (5), 2850 cm^{-1} (6).

2° - vibration de déformation de C-H :

symétrique : 1450 cm^{-1} (1), 1450 cm^{-1} (2), 1440 cm^{-1} (3),
 1460 cm^{-1} (4), 1460 cm^{-1} (5), 1450 cm^{-1} (6).

asymétrique : 1365 cm^{-1} (1), 1355 cm^{-1} (2), 1355 cm^{-1} (3),
 1375 cm^{-1} (5), 1375 cm^{-1} (6).

c) Groupelement carbonyle :

1700 cm^{-1} (2), 1710 cm^{-1} (3), 1718 cm^{-1} (4).

d) Groupelement éthylénique -CH=CH -

1° - vibration de valence C=C

1655 cm^{-1} (3), 1655 cm^{-1} (4), 1655 cm^{-1} (5).

2° - vibration de valence =C-H :

3020 cm^{-1} (3), 3030 cm^{-1} (4), 3010 cm^{-1} (5).

3° - déformation de CH dans le plan :

1295 cm^{-1} (3), 1280 cm^{-1} (4), 1295 cm^{-1} (5).

e) Noyau benzénique (spectre N° 4 uniquement)

vibration de valence =C-H : 3030 cm^{-1}

vibration plane du squelette : 1605 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} .

déformation hors du plan du C-H, noyau monosubstitué : 700 cm^{-1} ,
 760 cm^{-1} .

f) Noyau cyclohexanique :

962 cm^{-1} (1), 970 cm^{-1} (2), 996 cm^{-1} (3), 952 cm^{-1} (4), 962 cm^{-1} (5),
 985 cm^{-1} (6).

1017 cm^{-1} (1), 1010 cm^{-1} (2), 1027 cm^{-1} (3), 1035 cm^{-1} (4),

1015 cm^{-1} (5), 1018 cm^{-1} (6).

DEUXIEME PARTIE.

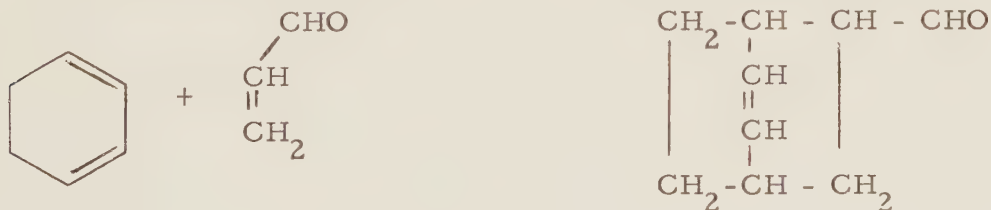
STRUCTURE DES COMPOSES DE LA SERIE
DU BICYCLO-(2, 2, 2) OCTANE.

CHAPITRE I .

STRUCTURE DES ALCOYL-1 HYDROXY-4 BICYCLO-(2, 2, 2) OCTANONES-2.

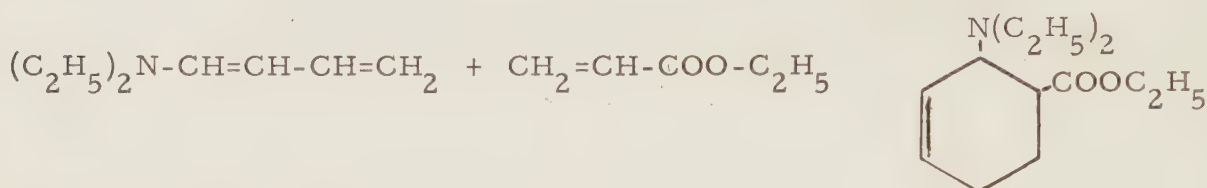
PARTIE THEORIQUE.

Les premiers à notre connaissance, COLONGE et VUILLEMEY (25) ont obtenu des dérivés du bicyclo-(2, 2, 2) octane par cyclisation de δ -dicétones. Jusque là, les bicyclo-(2, 2, 2) octanes et leurs dérivés étaient obtenus essentiellement par synthèse diénique, ceci après que DIELS et ALDER (26) eurent obtenu le formyl-2 bicyclo-(2, 2, 2) octène-5, par condensation de l'acroléine avec le cyclohexadiène-1, 3 :

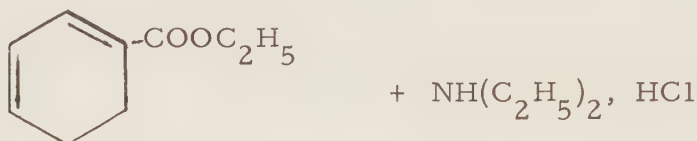


Depuis, les synthèses diéniques se sont multipliées, le diène étant généralement le cyclohexadiène-1, 3 et le philodiène pouvant être : l'acroléine (26), l'anhydride maléique (27), le nitroéthylène (28), l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile ou l'éthacrylonitrile (29), enfin l'éthylène (30);

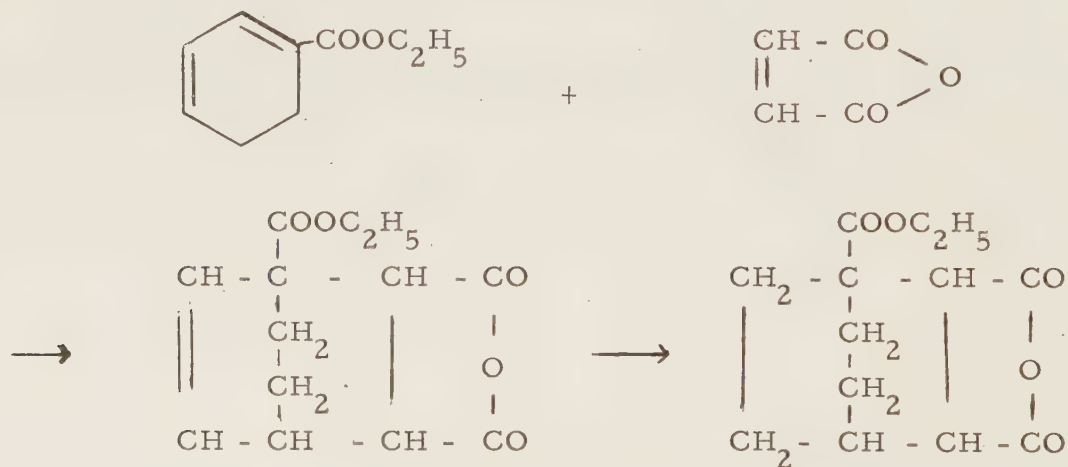
la réaction, dans ce dernier cas, a lieu sous pression. Mais ces méthodes ne fournissent que des composés bicycliques non substitués en 1, c'est-à-dire à l'un des atomes de carbone qui se trouve à la jonction des deux cycles et qui serait ainsi un carbone tétrasubstitué. GROB (31), le premier, a obtenu de tels composés. Il a, en effet, synthétisé le carbéthoxy-1 cyclohexadiène-1,3 par les réactions suivantes :



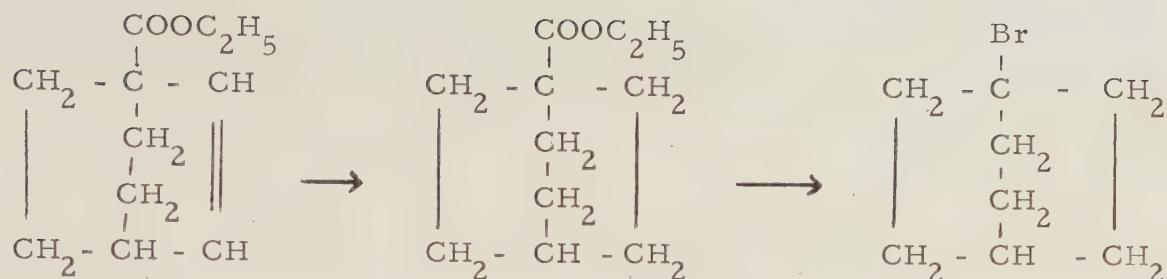
puis, en milieu acide, il a obtenu :



Par condensation avec l'anhydride maléique et élimination du groupement anhydride par le bioxyde de plomb (27), il se forme un ester bicyclique qui peut être ensuite réduit et transformé en bromure par action du brome sur le sel d'argent. La synthèse du bromo-1 bicyclo-(2,2,2) octane était alors réalisée.



la réaction se poursuit ainsi :

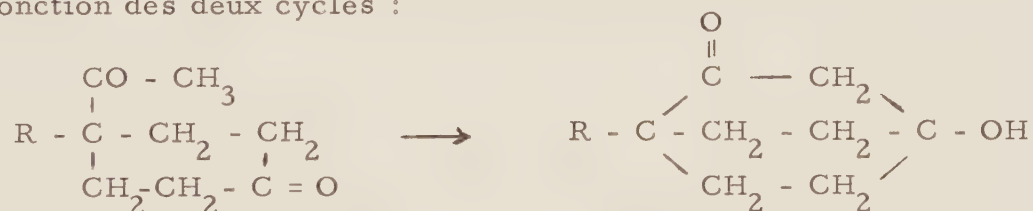


C'est à partir du bromo-1 bicyclo-(2,2,2) octane que sont obtenus les dérivés du bicyclo-(2,2,2) octane substitués en 1.

La méthode de COLONGE et VUILLEMEY présente donc l'avantage remarquable d'introduire directement le substituant alcoyle ou aryle sur le carbone 1.

Ces cétoles bicycliques ont été synthétisés en vue de l'étude de la transposition des dérivés du bicyclo-(2,2,2) octane en dérivés du bicyclo-(3,2,1) octane. Il nous a paru nécessaire de vérifier la structure exacte des alcoyl-1 hydroxy-4 bicyclo-(2,2,2) octanes.

La cyclisation des alcoyl-4 acétyl-4 cyclohexanones-1 conduit à un β -cétole dans lequel la fonction alcool tertiaire est placée au deuxième point de jonction des deux cycles :



Cette situation particulière confère naturellement des propriétés originales à cet hydroxyle et notamment une exceptionnelle résistance à la déshydratation, conformément à la règle de BREDD (32), règle établissant qu'un carbone se trouvant au point de jonction de plusieurs cycles ne peut porter une double liaison.

Nous avons pensé qu'il serait intéressant de vérifier, par une étude chimique, l'hypothèse de la cyclisation de nos δ -dicétones et, surtout de vérifier le rôle joué par le groupement acétyle. En effet, si

lors de la cyclisation des alcoyl-4 acétyl-4 cyclohexanones-1, comme nous le prévoyons, c'est le groupement acétyl qui joue le rôle de troisième "pont" entre les positions 1 et 4 du cycle cyclohexanique, il va se trouver un groupement méthylène en α de la fonction cétone restant libre. C'est ce que nous avons voulu vérifier et ceci de trois manières différentes :

A - Formation de dérivés benzylidéniques.

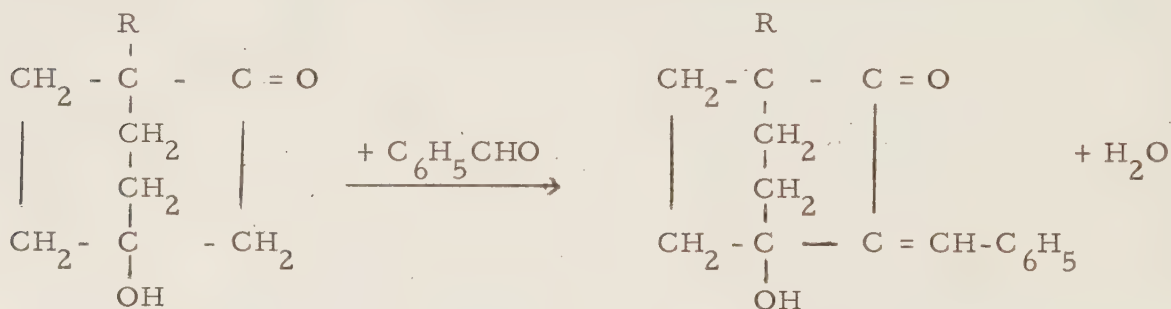
B - Action d'un magnésien mixte.

C - Oxydation d'une cyclanone en diacide.

Nous avons aussi vérifié la difficulté de réaliser une substitution sur le groupement hydroxyle tertiaire.

A - FORMATION D'UN DERIVE BENZYLIDENIQUE.

La réaction que nous attendons est la fixation d'une molécule de benzaldéhyde sur le carbone en α du groupement cétonique :



Plusieurs auteurs ont étudié les cyclanones ou des cétones bicycliques, en faisant des dérivés benzylidéniques. CORNUBERT (33) et HALLER (34) ont étudié et démontré la structure de nombreuses cyclohexanones et cyclopentanones polysubstituées grâce à la synthèse et à l'analyse de ces dérivés caractéristiques. Ils ont opéré à froid, en milieu acide, et noté la formation de plusieurs produits selon la

nature des carbones en α du carbonyle. Il faut signaler qu'ils ont toujours obtenu plusieurs produits à chaque réaction et mis en évidence la présence de composés tétrahydropyroniques.

BLANC (35) opère en milieu légèrement alcalin, mais ne signale qu'un seul produit.

Pour notre part, nous avons d'abord employé successivement les deux méthodes décrites ci-dessus, puis, celle d'ALDER (36), variante de celle de BLANC.

La première méthode ne nous a pas permis d'obtenir de produits cristallisés. En opérant, par contre, suivant la deuxième méthode, en milieu alcalin, nous avons obtenu un produit cristallisé, dont l'analyse ne correspond pas cependant très exactement à celle du produit attendu, l'écart n'étant pas important malgré tout. La condensation selon ALDER nous a permis d'obtenir un composé de même point de fusion que le précédent et dont l'analyse se rapproche de la composition du produit attendu.

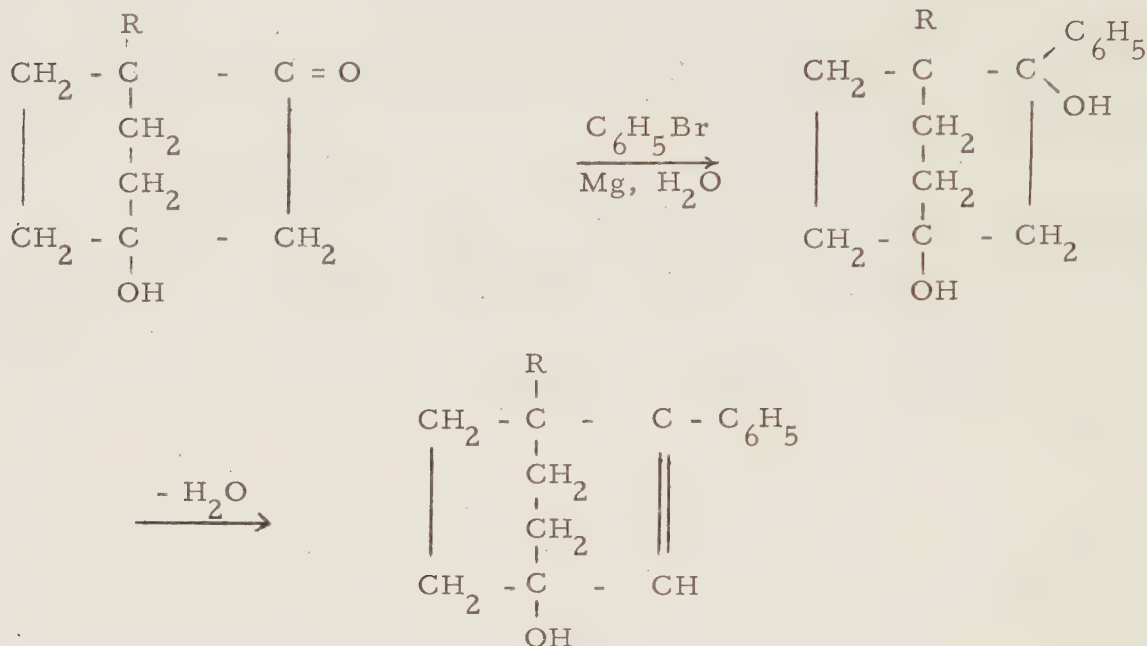
Cette ambiguïté dans le résultat nous a incité à examiner la réaction de cyclisation des alcoyl-4 acétyl-4 cyclohexanones-1, en milieu alcalin, et en particulier, à chercher si elle n'était pas réversible, ceci d'autant plus que, pour l'acétyl-4 méthyl-4 cyclohexanone-1 dont la cyclisation se fait en milieu hydrotassique, à la température de reflux, les rendements ne dépassent pas 60 % en méthyl-1 hydroxy-4 bicyclo-(2,2,2) octanone-2.

Nous avons donc mis en solution alcaline ce β -cétol et nous l'avons chauffé à reflux dans les mêmes conditions de temps et de concentration que pour la cyclisation de la méthyl-4 acétyl-4 cyclohexanone-1. Après les traitements adéquats, nous avons retrouvé 70 % du β -cétol, aucune trace de dicétone et des goudrons.

B - ACTION DU BROMURE DE PHENYLMAGNESIUM.

L'addition d'un réactif organomagnésien sur une cétone permet d'obtenir un alcool tertiaire. Si celui-ci se trouve être placé en α d'un hydrogène mobile, il y a facilement création d'une double liaison. Pour lever l'ambiguïté sur la formation de cette double liaison éventuelle, nous

avons choisi le bromure de phénylmagnésium comme réactif. Dans ce cas, en effet, l'hydrogène nécessaire à la formation de l'eau, lors de la déshydratation de l'alcool, ne peut provenir que de la molécule bicyclique, donc la création d'une double liaison implique la présence d'un hydrogène mobile en α du carbonyle :



L'hydrolyse acide et à froid du magnésien a été suffisante pour nous permettre d'obtenir un alcool éthylénique.

Cette réaction a été réalisée avec un très bon rendement dans le cas de la méthyl-1 hydroxy-4 bicyclo-(2,2,2) octanone-2 ($\text{R} = \text{CH}_3$), mais n'a pu être menée à bien avec la phényl-4 hydroxy-4 bicyclo-(2,2,2) octanone-2 ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$). Ceci est dû à un phénomène d'encombrement stérique, car nous aurions dans ce cas deux noyaux benzéniques directement liés à deux carbones vicinaux d'un même cycle. Nous avons en effet retrouvé intégralement le cétole de départ.

Cette réaction nous semble plus probante que la condensation du benzaldéhyde puisqu'elle nous permet d'affirmer la présence d'un atome d'hydrogène mobile en α de la fonction cétole du β -cétole. Nous pensons également pouvoir exclure la possibilité d'une transformation

du squelette bicyclique, car nous verrons plus loin que ces transformations n'ont lieu que dans des conditions de température bien différentes, et nous n'avons pas trouvé de cas de transposition avec l'acide chlorhydrique dilué et froid.

C - OXYDATION DES CYCLANONES EN DIACIDES.

L'oxydation d'une cyclanone permet généralement l'ouverture du cycle. C'est le cas de la transformation de la cyclohexanone en acide adipique. Ici, le problème sera un peu différent car si nous ouvrons bien un cycle, il en restera un. Cependant, la nature du produit formé permettra de conclure quant à la structure du céto.

Les agents d'oxydation des cétones sont nombreux. Cependant, dans le cas qui nous intéresse, ils n'ont pas tous la même valeur. C'est ainsi que l'acide chromique, en milieu acétique, n'a pas réagi avec la méthyl-1 hydroxy-4 bicyclo-(2,2,2) octanone-2. Nous avons retrouvé la moitié du produit de départ et le reste était formé de goudrons, desquels nous n'avons pu éliminer le chrome.

C'est l'oxydation par le permanganate en milieu neutre (37) qui s'est avérée la réaction la plus aisée et l'oxydation par l'acide nitrique en présence d'anhydride vanadique. Ces deux méthodes s'appliquent à des cétones possédant des groupements CH_2 en α .

Nous avons obtenu des diacides dont nous avons pu analyser les spectres infrarouges. Nous pourrions utilement comparer ces spectres avec ceux des diacides obtenus ultérieurement par ouverture d'un cycle sur un composé supposé être un dérivé du bicyclo-(3,2,1) octane.

D - REACTIVITE DE L'ALCOOL TERTIAIRE.

Nous avons tenté de substituer un atome de brome à l'hydroxyle tertiaire. Nous avons vu qu'il fallait prévoir des anomalies dans le comportement de cette fonction alcool, du fait de sa position en 4, l'une des jonctions des deux cycles. Nous avons employé la méthode de NORRIS à

l'acide bromhydrique azéotropique, en vue d'obtenir la méthyl-1 bromo-4 bicyclo-(2,2,2) octanone-2. Le rendement s'est avéré extrêmement faible, inférieur à 5 %, et de ce fait, cette réaction n'était pas utilisable.

PARTIE EXPERIMENTALE.

PREPARATION DES ALCOYL-1 HYDROXY-4 BICYCLO-(2,2,2)
OCTANONES-2.

Nous avons suivi la méthode mise au point par COLONGE et VUILLEMEY (25) de cyclisation des alcoyl-4 acétyl-4 cyclohexanones en milieu alcalin sans y apporter de modifications. Nous avons bien retrouvé les mêmes résultats ainsi que les mêmes rendements.

Méthyl-1 hydroxy-4 bicyclo-(2,2,2) octanone-2.

Réactifs - Acétyl-4 méthyl-4 cyclohexanone-1 : 10 g
Potasse en pastilles : 8 g₃
Eau : 100 cm³

Chauffage à reflux pendant 4 h ; Rdt = 50 %.

Cristaux (éther de pétrole) ; F = 60°.

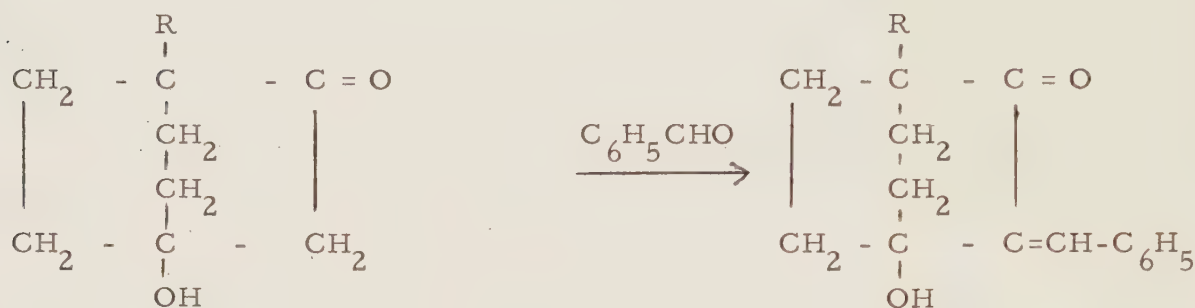
Phényl-1 hydroxy-4 bicyclo-(2,2,2) octanone-2.

Réactifs - Phényl-4 acétyl-4 cyclohexanone-1 : 18 g₃
Alcool absolu : 88 cm³
Potasse en pastilles : 20 g

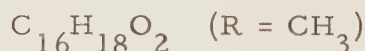
La cyclisation se fait à froid, la potasse étant préalablement dissoute dans l'alcool, avant l'addition de la β -dicétone ; Rdt = 80 %.

Cristaux (alcool dilué), F = 183°.

A - OBTENTION DES BENZYLIDENE-3 ALCOYL-1 HYDROXY-4 BICYCLO-(2,2,2) OCTANONES-2.



a) Benzylidène-3 méthyl-1 hydroxy-4 bicyclo-(2,2,2) octanone-2



- Milieu acide

Réactifs - Méthyl-1 hydroxy-4 bicyclo-(2,2,2)

octanone-2 : 15 g

Aldéhyde benzoïque fraîchement

distillé : 12 g³

Ether anhydre : 50 cm³

Nous saturons le milieu réactionnel par l'acide chlorhydrique gazeux et sec, la température étant maintenue vers - 15°. Nous laissons ensuite reposer pendant 48 h à la température ambiante. La masse devient brun-rougeâtre. Après lavage par une solution saturée de carbonate de sodium, lavage à l'eau (ce qui élimine le cétole qui n'a pas réagi), l'aldéhyde benzoïque est chassé. Le résidu est repris à l'éther. Le solvant est éliminé et il se dépose un léger précipité jaune orangé, très soluble dans

l'alcool. Son point de fusion est de 68° . L'analyse n'a rien permis de conclure.

- Essai selon BLANC (35)

Réactifs - Méthyl-1 hydroxy-4 bicyclo-(2,2,2) octanone-2 : 3 g
Aldéhyde benzoïque : 2,3 g
Alcool : 12 cm³
Soude aqueuse 10 % : 2 cm³

Le mélange est abandonné pendant quelques heures au repos et tout se prend en masse. Cette masse est solubilisée dans l'éther. La solution étherée est portée pendant 30 mn à reflux au bain-marie. Lorsque le solvant est éliminé, il se forme un volumineux précipité jaune-clair. Rdt = 35 %.

Solide jaune-clair (éther de pétrole), F = 105° .

Analyse C₁₆H₁₈O₂ : Calc. % : C 79,33 H 7,43
Tr. : 80,10 7,20.

Spectre I.R. - N° 7 page 90 .

- Essai selon ALDER (36)

Réactifs - Méthyl-1 hydroxy-4 bicyclo-(2,2,2) octanone-2 : 10 g
Aldéhyde benzoïque : 10 g
Potasse méthanolique à 5 % : 60 cm³

Le mélange est laissé pendant 48 h au repos. Il se forme un précipité qui est séparé de la phase liquide, qui est ensuite traitée à la façon suivante : Le méthanol est chassé sous pression réduite, ce qui laisse apparaître une masse jaune qu'il faut reprendre à l'éther. La solution étherée est lavée à l'eau, neutralisée par l'acide chlorhydrique dilué, puis lavée une fois encore à l'eau. Le solvant est éliminé. Nous obtenons un produit jaune clair ; Rdt = 40 %.

Solide jaune clair (éther de pétrole), F = 106° .

Analyse C₁₆H₁₈O₂ : Calc. % : C 79,33 H 7,43
Tr. : 79,80 6,97.

Spectre I.R. - N° 8 page 90 .

b) Benzylidène-3 phényl-1 hydroxy-4 bicyclo-(2, 2, 2) octanone-2.



La condensation de la phényl-1 hydroxy-4 bicyclo-(2, 2, 2) octanone-2 avec l'aldéhyde benzoïque n'a pu être menée à bien qu'en utilisant la méthode d' ALDER. Nous avons employé le même mode opératoire que ci-dessus.

Solide jaune-clair (éther de pétrole), F = 207°.

Analyse $C_{21}H_{20}O_2$: Calc. % : C 82,86 H 6,62
Tr. : 83,55 6,27.

B - SYNTHESE DU METHYL-1 PHENYL-2 HYDROXY-4

BICYCLO-(2, 2, 2) OCTENE-2 :

<u>Réactifs</u> - Méthyl-1 hydroxy-4 bicyclo-(2, 2, 2) octanone-2	: 19,25 g
Bromobenzène	: 39,25 g
Magnésium en copeaux	: 6,08 g
Ether anhydre	: 490 cm ³

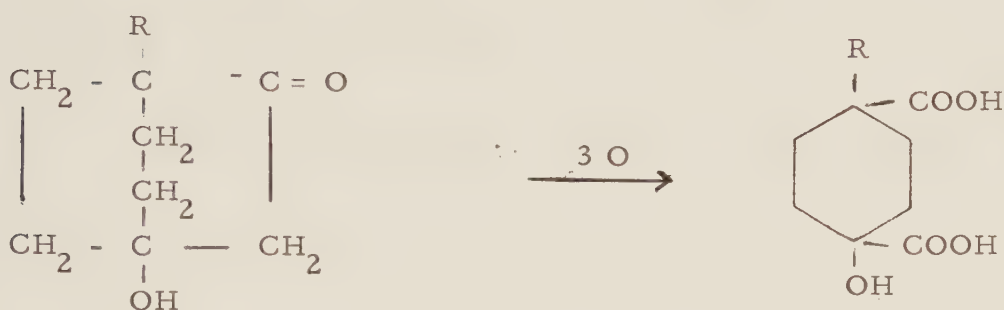
Nous opérons selon la méthode de HALLER (38). Après avoir fait couler le bromobenzène, dissous dans 150 cm³ d'éther anhydre, sur le magnésium, nous faisons bouillir pendant 1 h à reflux pour terminer la réaction.

Le cétoï, dissous dans 340 cm³ d'éther anhydre, est coulé goutte à goutte sur le magnésien, sans refroidir, en maintenant simplement un léger reflux et en veillant à ce que l'agitation ne s'arrête pas, d'autant plus que, peu à peu, une pâte molle, grisâtre, encombre l'agitateur. Une fois l'addition terminée, l'agitation est maintenue encore pendant 1 heure. L'hydrolyse est faite sur le mélange glace-acide chlorhydrique concentré. Après séparation des phases aqueuse et étherée, cette dernière est séchée sur sulfate de sodium. L'éther est ensuite chassé et le résidu est distillé. Nous avons obtenu un produit sirupeux, se prenant en masse dans le récepteur et décolorant l'eau de brome. Rdt = 35 %.

Solide blanc (éther de pétrole), $F = 101^{\circ}$; $Eb_{2,3} = 141^{\circ}$.

Analyse $C_{15}H_{18}O$: Calc. % : C 84,16 H 8,46
Tr. : 83,92 8,42.

C - OXYDATION DES ALCOYL-1 HYDROXY-4 BICYCLO-(2,2,2)
OCTANONES -2.



Acide méthyl-1 hydroxy-4 cyclohexanedicarboxylique-1,4



Réactifs - Méthyl-1 hydroxy-4 bicyclo-(2,2,2) octanone-2 : 7,7 g
Permanganate de potassium : 16 g₃
Eau : 250 cm³

La solution saturée de permanganate est versée par petites fractions de 20 cm³ sur le céto. Nous chauffons légèrement pour maintenir la température aux environs de 50°. Dès que la solution se décolore et vire au marron, nous ajoutons une nouvelle fraction de 20 cm³ de permanganate et ceci jusqu'à addition de la quantité totale de permanganate. L'opération dure 3 h 30.

Après filtration du bioxyde de manganèse formé, il faut extraire les produits neutres, acidifier et extraire à l'éther, sécher cette solution étherée sur sulfate de sodium puis éliminer le solvant ; Rdt = 20 %.

Produit cristallisé blanc (eau) ; $F = 218^{\circ}$.

Analyse $C_9H_{14}O_5$: Calc. % : C 53,44 H 6,93
Tr. : 53,27 6,87

Spectre I.R. - N° 9 page 90 .

Le spectre I. R. de ce diacide a été fait en vue d'une comparaison ultérieure avec celui d'un diacide provenant d'une série de réactions de dégradation d'un dérivé du bicyclo-(3,2,1) octane.

ETUDE SPECTRALE INFRAROUGE.

Nous avons étudié les trois spectres suivants :

Spectre N° 7 : Benzylidène-3 méthyl-1 hydroxy-4 bicyclo-(2, 2, 2)
octanone-2 (obtenu selon le procédé de BLANC)

Spectre N° 8 : même composé, mais obtenu selon le procédé d'ALDER.

Spectre N° 9 : Acide méthyl-1 hydroxy-4 cyclohexanedicarboxylique-1, 4.
(voir p. 90)

Ces spectres présentent les bandes caractéristiques suivantes :

a) fonction alcool tertiaire :

1° - vibration de valence OH :

3450 cm^{-1} (7), 3420 cm^{-1} (8), 3450 cm^{-1} (9).

2° - liaison C-O et déformation de O-H :

1148 cm^{-1} (7), 1145 cm^{-1} (8), 1148 cm^{-1} (9).

3° - liaison OH dans les acides :

2600 cm^{-1} (9).

b) groupement C-CH₃

1° - vibration C-H :

2880 cm^{-1} (7), 2875 cm^{-1} (8) épaulement , 2875 cm^{-1} (9) épaulement.

2° - déformation C-H symétrique :

1378 cm^{-1} (7), 1375 cm^{-1} (8), 1370 cm^{-1} (9).

3° - déformation C-H asymétrique :

1450 cm^{-1} (7), 1450 cm^{-1} (8), 1445 cm^{-1} (9).

c) Groupe ment cétonique α -éthylénique.

1725 cm^{-1} et 1685 cm^{-1} (7)

1710 cm^{-1} et 1680 cm^{-1} (8)

d) Groupe ment acide (spectre 9 seulement)

1° - vibration C=O acide : 1735 cm^{-1} et 1690 cm^{-1}

2° - liaison C-O : 1400 cm^{-1} et 1245 cm^{-1} .

3° - liaison C=O : 1300 cm^{-1}
 |
 O

4° - déformation OH hors du plan : 935 cm^{-1} .

e) Groupe ment éthylénique :

1° - liaison C=C conjuguée avec C=O et C_6H_5 :

1610 cm^{-1} (7), 1610 cm^{-1} (8).

2° - liaison C-H dans un groupement type : $(\text{R}_1, \text{R}_2)\text{C}=\text{CH}(\text{R}_3)$:

3070 cm^{-1} (7), 3040 cm^{-1} (8).

3° - déformation plane de C-H :

1410 cm^{-1} (7), 1410 cm^{-1} (8).

f) Noyau benzénique monosubstitué :

692 cm^{-1} (7) , 697 cm^{-1} (8)

767 cm^{-1} (7), 760 cm^{-1} (8) .

g) Noyau cyclohexanique :

1050 cm^{-1} (7), 1050 cm^{-1} (8), 1050 cm^{-1} (9)

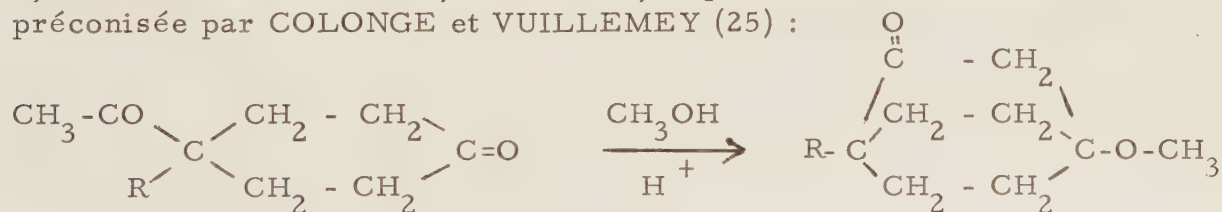
975 cm^{-1} (7), 975 cm^{-1} (8) épaulement, 975 cm^{-1} (9).

CHAPITRE II .

PREPARATION DE METHOXY-4 METHYL-1 BICYCLO-(2,2,2) OCTANES.

Les alcoyl-4 acétyl-4 cyclohexanones-1 ont une grande aptitude à se cycliser, non seulement en milieu alcalin comme nous l'avons vu, mais aussi en milieu acide.

C'est une propriété générale des δ -dicétones que d'être facilement cyclisées. Aussi, avons-nous utilisé cette facilité pour préparer des méthoxy-4 méthyl-1 bicyclo-(2,2,2) octanes. Nous avons synthétisé ces composés dans le but de comparer leurs propriétés physiques et leurs spectres infrarouges à des éthers-oxydes isomères, dérivant du bicyclo-(3,2,1) octane, et ceci en vue de montrer qu'il y avait passage d'une série à l'autre comme nous le verrons plus loin. Pour cela, nous avons réalisé la cyclisation des alcoyl-4 acétyl-4 cyclohexanones en méthoxycétones bicycliques en utilisant la méthode préconisée par COLONGE et VUILLEMEY (25) :



Les méthoxycétones ainsi obtenues ont été réduites par le procédé de Wolff-Kishner, ce qui nous a conduit directement à des éthers-oxydes bicycliques.

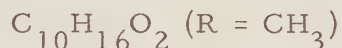
Nous avons obtenu les spectres infrarouges de ces éthers-oxydes, mais nous ne les étudierons què dans la troisième partie, lors de l'étude des dérivés du bicyclo-(3, 2, 1) octane, afin de les comparer avec leurs homologues de cette série.

Ces réactions de cyclisation et de réduction ne font pas intervenir de facteurs pouvant provoquer une modification du squelette carboné de la molécule, et c'est pourquoi, la comparaison entre les propriétés physiques et les spectres infrarouges, d'une part des éthers-oxydes obtenus ici et, d'autre part, des éthers-oxydes obtenus après transformation probable du squelette carboné, est importante.

PARTIE EXPERIMENTALE.

I - PREPARATION DES ALCOYL-1 METHOXY-4 BICYCLO-(2, 2, 2)
OCTANONES-2.

Méthyl-1 méthoxy-4 bicyclo-(2, 2, 2) octanone-2



Réactifs - Acétyl-4 méthyl-4 cyclohexanone-1 : 20 g
Méthanol : 100 cm³

La δ -dicétone est dissoute dans le méthanol et chauffée à reflux. Après refroidissement, la solution est saturée par l'acide chlorhydrique gazeux et sec. Par distillation, l'acide est chassé ainsi que le méthanol ; Rdt = 64 %.

Liquide incolore, d'odeur agréable, $\text{Eb}_{13} = 109^\circ$; $d_4^{25} = 1,042$;
 $n_D^{25} = 1,479$; R. M. Calc. 45, 63 ; Obs. 45, 81.

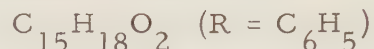
Analyse $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$: Calc. % : C 71,42 H 9,58
Tr. : 71,28 9,38.

Semicarbazone - Cristaux blancs (eau-alcool), F = 205°.

Analyse $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_3$: Calc. % : N 18,66 ; Tr. % : 18,66

Bibliographie - Alors que ce travail était terminé mais non publié, des auteurs (77) ont publié une synthèse de ce produit ; ils donnent : $Eb_{17} = 117-119^{\circ}$; $n_D^{20} = 1,4802$ mais la semicarbazone n'est pas publiée.

Phényl-1 méthoxy-4 bicyclo-(2,2,2) octanone-2



Réactifs - Acétyl-4 phényl-4 cyclohexanone-1 : 20 g₃
Méthanol : 160 cm³

Une modification est apportée à la méthode précédente. Après saturation d'acide chlorhydrique, nous éliminons une partie du méthanol, puis nous diluons la solution restante par de l'eau. Le produit formé précipite. Rdt = 80 %.

Solide blanc (alcool), F = 80°.

Analyse $C_{15}H_{18}O_2$: Calc. % : C 78,26 H 7,82
Tr. : 78,04 7,87

Semicarbazone - Aiguilles blanches (eau-alcool), F = 260°.

Analyse $C_{16}H_{21}O_2N_3$: Calc. % : N 14,63 ; Tr. % : 14,30.

II - REDUCTION DES ALCOYL-1 METHOXY-4 BICYCLO-(2,2,2)
OCTANONES-2 PAR LA METHODE DE WOLFF-KISHNER.

Méthyl-1 méthoxy-4 bicyclo-(2,2,2) octane $C_{10}H_{18}O$.

Réactifs - Méthyl-1 méthoxy-4 bicyclo-(2,2,2) octanone-2 : 20 g
Diéthylèneglycol : 225 cm³
Hydrate d'hydrazine à 99 % : 25 cm³
Potasse en pastilles : 44 g

Un premier chauffage de 2 h à reflux permet la formation de l'hydrazone. Il est suivi d'un deuxième chauffage à reflux de 5 h, mais avec séparation d'eau au moyen d'un tube florentin. Lorsque cette opération est terminée, il faut continuer de la façon suivante : laisser refroidir, verser ensuite la masse réactionnelle dans 1000 cm³ d'eau, extraire à l'éther, laver la couche étherée à l'eau jusqu'à ce que les eaux de lavage soient incolores, de manière à bien éliminer le diéthylèneglycol, sécher la solution étherée sur carbonate de sodium et enfin, chasser l'éther et distiller. Rdt = 20 %.

Liquide incolore, d'odeur agréable ; Eb₂₂ = 79,5° ; d₄²⁵ = 0,931, n_D²⁵ = 1,4629 ; R.M. Calc. 45,62 ; Obs. 45,50.

Analyse C₁₀H₁₈O : Calc. % : C 77,92 H 11,68
Tr. : 77,85 11,70.

Spectre I.R. - N° 10 (a) page 92 .

Phényl-1 méthoxy-4 bicyclo-(2,2,2) octane C₁₅H₂₀O.

Réactifs - Phényl-1 méthoxy-4 bicyclo-(2,2,2) octanone-2 : 15 g
Diéthylèneglycol : 120 cm³
Hydrate d'hydrazine à 99 % : 25 cm³
Potasse en pastilles : 22 g

Le premier chauffage à reflux dure 1 h 30 et le second avec tube florentin, 4 h.

L'hydrolyse se fait en deux temps : d'abord avec 100 cm³ d'eau, puis avec le mélange : 40 cm³ d'acide chlorhydrique 10 N et 35 cm³ d'eau ; Rdt = 35 %.

Solide blanc, d'odeur agréable, F = 44° ; Eb_{0,8} = 121°.

Analyse C₁₅H₂₀O : Calc. % : C 83,33 H 9,25
Tr. : 83,26 9,28.

Spectre I.R. - N° 11 page 92 .

TROISIEME PARTIE.

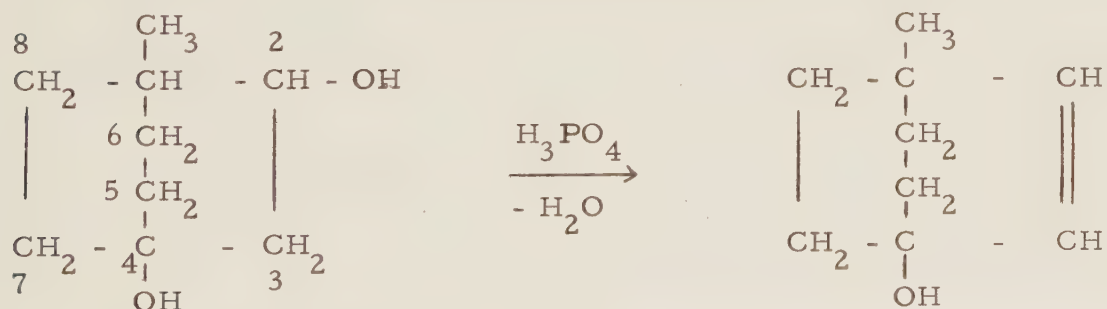
OBTENTION ET STRUCTURE DE
BICYCLO-(3, 2, 1) OCTANES SUBSTITUES.

CHAPITRE I.

TRANSPOSITIONS DES DERIVES DU BICYCLO-(2,2,2) OCTANE PAR DESHYDRATATION DES ALCOYL-1 HYDROXY-4 BICYCLO-(2,2,2) OCTANOLS-2.

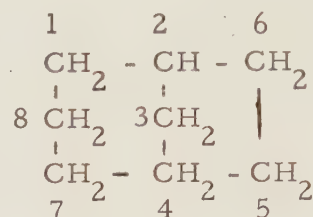
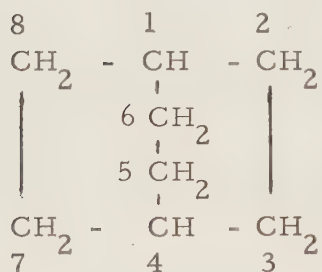
PARTIE THEORIQUE ET BIBLIOGRAPHIE.

En soumettant le méthyl-1 hydroxy-4 bicyclo-(2,2,2) octanol-2 à l'action de l'acide orthophosphorique à 85 %, VUILLEMEY (39) pensait obtenir le méthyl-1 hydroxy-4 bicyclo-(2,2,2) octène-2. Il y a, en effet, comme nous l'avons montré dans la seconde partie, un groupe-méthylène en α du groupement hydroxyle secondaire en 2. Il semblait donc logique de s'attendre à la réaction suivante :



ceci d'autant plus que nous avons un cas analogue de déshydratation entre les carbones 2 et 3 (page 34). Mais des considérations stéréochimiques

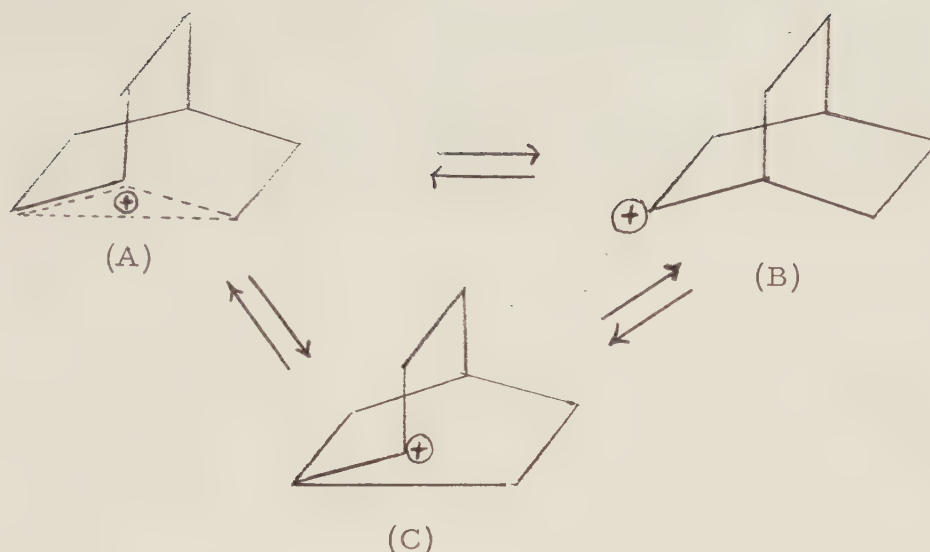
montrent que le carbone 6 est suffisamment proche du carbone 2. La liaison 1-6 peut donc, sous l'action d'agents puissants, se rompre au bénéfice de la liaison 2-6.



D'autre part, plusieurs cas de telles transformations de cycles avaient déjà été signalés. C'est ainsi que l'isomérisation du limonène ou des pinènes sur acide silicophosphorique (40, 41) conduit à des bicyclo-(3,2,1) octènes et non à des bicyclo-(2,2,2) octènes.

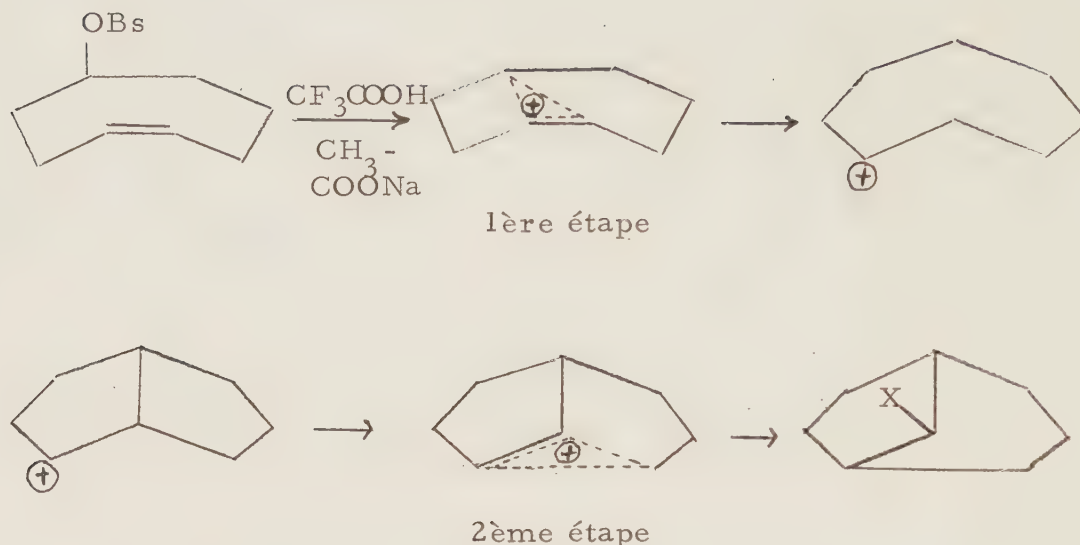
Plusieurs auteurs avaient déjà réalisé la transposition de dérivés du bicyclo-(2,2,2) octane en bicyclo-(3,2,1) octanes substitués (42, 43, 44, 45), mais aucun ne l'avait fait par une déshydratation d'alcool.

Le mécanisme de cette transposition est encore mal déterminé. Un certain nombre d'auteurs préconisent la formation intermédiaire d'un ion non classique, dans lequel la charge positive n'est plus localisée sur un seul atome de carbone. WINSTEIN (46), le premier, a eu cette idée en s'apercevant que l'acétolyse du parabromobenzène-sulfonate d'exobornyle est stéréospécifique et ne donne lieu qu'à la formation d'acétate d'exobornyle. WALBORSKY (47) a ensuite prouvé la probabilité d'un tel ion non classique en réalisant l'acétolyse du parabromobenzènesulfonate du bicyclo-(2,2,2) octyl-2, optiquement actif. Cette opération l'a conduit à un mélange presque équilibré de bicyclo-(2,2,2) octanol-2 dextrogyre et de bicyclo-(3,2,1) octanol-2 axial dextrogyre ainsi qu'à des traces de bicyclo-(3,2,1) octanol-2 équatorial racémisé (48). Il admet le passage par trois ions : l'ion non classique (A) et deux ions classiques (B) et (C), avec passage de l'un à l'autre.



La formation d'un ion non classique est compatible avec l'obtention du bicyclo-(3,2,1) octanol-2 optiquement actif (49, 50). Il semble, en fait, qu'il y ait les deux types d'ion en même temps.

Cette théorie explique ainsi que les composés bicycliques dérivés tant du bicyclo-(2,2,1) heptane, du bicyclo-(2,2,2) octane que du bicyclo-(3,3,1) nonane, subissent, partiellement ou totalement, lors d'une solvolysé, d'une déshydratation ou d'une désamination nitreuse, un réarrangement intramoléculaire, provoquant la formation d'un dérivé du bicyclo-(3,2,1) octane. Les résultats sont particulièrement nombreux et récents sur le bicyclo-(2,2,1) heptane (51, 52, 53, 54, 55, 56 et 57), et sur le bicyclo-(2,2,2) octane (47, 48, 49, 50, 58, 59). La théorie de l'ion non classique a été aussi étendue aux réactions de certains composés cyclaniques non saturés, dépassant ainsi le cadre des structures "pontées". BARTLETT (52), par exemple, a expliqué le passage du cyclooctène-4 en dérivé du bicyclo-(3,2,1) octane par l'intermédiaire de deux ions non classiques successifs :



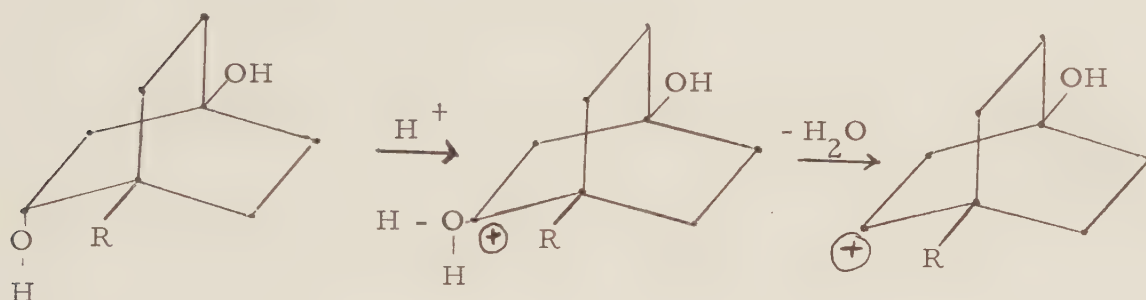
Ainsi, par action de l'acide trifluoracétique et de l'acétate de sodium sur le parabromobenzènesulfonate de cyclooctène-4 yle, BARTLETT obtient un dérivé du bicyclo-(3, 2, 1) octène avec un rendement final de 31 %. De même, le méthyltosylate de cycloheptènyle permet-il de passer à l'endo-bicyclo-(3, 2, 1) octanol-2 et l'acétolyse du parabromobenzènesulfonate de l'hydroxyméthylcycloheptène-4 permet d'obtenir l'acétate de bicyclo-(3, 2, 1) octyle-2 (60).

De toutes ces observations, il ressort (49, 56) que les ions non classiques sont formés à des taux élevés à condition que leurs précurseurs aient une géométrie adéquate et que leurs réactions soient hautement stéréospécifiques.

STRAITWIESER (61) a proposé un schéma électronique qui pourrait s'accorder avec cet état de transition qu'est un ion non classique, en faisant intervenir une réhybridation pour que la liaison carbone-carbone ait un caractère p, rendant ainsi plus difficile la localisation partielle d'une orbitale p dans l'état de transition.

Dans le cas qui nous intéresse plus particulièrement, c'est-à-dire le passage du bicyclo-(2,2,2) octane au bicyclo-(3,2,1) octane, il faut noter que le système du bicyclo-(2,2,2) octane présente une grande flexibilité (58), ce qui entraîne une certaine facilité à donner l'ion non classique commun aux deux séries.

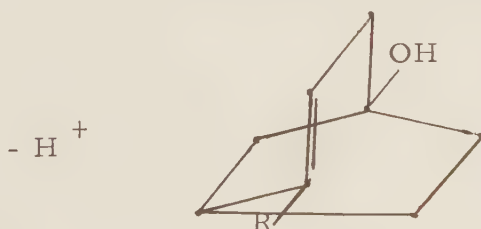
La déshydratation des alcoyl-1 hydroxy-4 bicyclo-(2,2,2) octanols-2 pourrait se schématiser de la façon suivante :



Nous obtenons ainsi un ion classique du type (B) (p. 51) qui se transformerait rapidement en un ion non classique à charge non localisée :



lequel, par un processus π (62), donnerait le méthyl-2 bicyclo-(3,2,1) octène-2 ol-5 après expulsion d'un proton :



Il faut noter que la présence d'un groupement R augmente la probabilité de la transposition (63).

PARTIE EXPERIMENTALE.

I - OBTENTION DES ALCOYL-1 HYDROXY-4 BICYCLO-(2,2,2)

OCTANOLS-2 :

Méthyl-1 hydroxy-4 bicyclo-(2,2,2) octanol-2

Réactifs - Méthyl-1 hydroxy-4 bicyclo-(2,2,2) octanone-2 : 13 g
Nickel Raney : 5 g
Alcool : 80 cm³

L'hydrogénation catalytique a été faite suivant la méthode de VUILLEMEY (39).

Solide blanc (éthanol), F = 150°.

VUILLEMEY donne , F = 150°.

Phényl-1 hydroxy-4 bicyclo-(2,2,2) octanol-2.

Réactifs - Phényl-1 hydroxy-4 bicyclo-(2,2,2) octanone-2 : 14 g
Alcool absolu : 240 cm³
Nickel Raney : 5 g

Solide blanc (éthanol), F = 184 - 185°.

VUILLEMEY donne, F = 184°.

II - DESHYDRATATION DES ALCOYL-1 HYDROXY-4 BICYCLO-(2,2,2) OCTANOLS-2.

L'agent déshydratant est l'acide orthophosphorique à 85 %.
Nous avons quelque peu modifié la méthode préconisée par VUILLEMEY
notamment pour les quantités d'acide phosphorique engagées.

Méthyl-2 hydroxy-5 bicyclo-(3,2,1) octène-2 $C_9H_{14}O$.

Réactifs - Méthyl-1 hydroxy-4 bicyclo-(2,2,2) octanol-2 : 20 g
Acide phosphorique 85 % : 3 g

Les réactifs sont placés dans un ballon à distiller. Le chauffage
est réglé de façon à chasser lentement l'eau formée. Dans le récepteur,
il se forme d'ailleurs deux couches. Lorsque la distillation cesse, le
distillat est repris à l'éther. La partie restée dans le ballon est à son
tour reprise à l'éther ; la solution étherée, décantée, lavée au carbonate
de sodium 10 %, puis à l'eau, est jointe à la première. Les deux couches
réunies sont alors séchées sur sulfate de sodium et distillées. Rdt = 82 %.

Liquide incolore, d'odeur agréable ; $Eb_{13} = 90^\circ$; $d_4^{25} = 1,013$;
 $n_D^{25} = 1,500$.

Analyse $C_9H_{14}O$: Calc. % :	C 78,21	H 10,21
Tr. :	78,08	10,07.

Spectre I.R. - N° 12 page 92 .

Bibliographie - VUILLEMEY donne : $Eb_{13} = 93^\circ$; $d_4^{25} = 1,014$; $n_D^{25} = 1,503$.

Phényl-2 hydroxy-5 bicyclo-(3,2,1) octène-2 $C_{14}H_{16}O$.

Réactifs - Phényl-1 hydroxy-4 bicyclo-(2,2,2) octanol-2 : 10 g
Acide phosphorique 85 % : 10 g

Le mélange de réactifs est chauffé pendant 1 h à reflux. Il se
forme une masse huileuse hétérogène qui est extraite à l'éther. La

solution étherée est traitée comme précédemment. Le produit distille mais cristallise dans le récepteur ; Rdt = 80 %.

Solide blanc, hygroscopique, d'odeur agréable ; $F = 45^{\circ}$;
 $Eb_{0,7} = 148^{\circ}$.

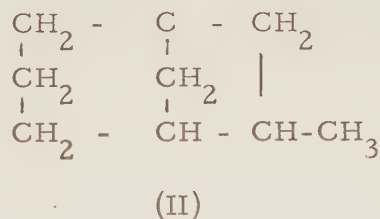
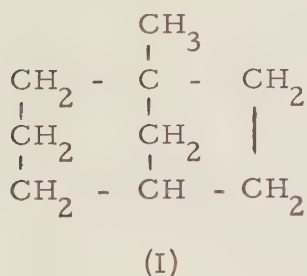
Analyse	$C_{14}H_{16}O$	: Calc	% :	C	83,91	H	8,04
		Tr.	:		83,61		7,89.

CHAPITRE II.

ETUDE DES PROPRIETES CHIMIQUES DE LA FONCTION ALCOOL DES ALCOYL-2 HYDROXY-5 BICYCLO-(3, 2, 1) OCTENES-2.

En vue d'étudier la structure des bicyclo-octénols substitués précédemment obtenus, VUILLEMEY (39) a préparé l'octanol, puis le bromobicyclooctane et, enfin, l'hydrocarbure saturé bicyclique.

Mais le méthyl-2 bicyclo-(3, 2, 1) octane correspondant à la formule développée suivante (I) n'a été préparé que par SEMMLER et BARTLETT (64). Les données physiques de l'hydrocarbure obtenu par VUILLEMEY sont très proches de celles de l'hydrocarbure obtenu par les auteurs ci-dessus :



Mais il faut signaler qu'il y a une confusion dans la littérature à propos du méthyl-2 bicyclo-(3, 2, 1) octane. En effet, IPATIEFF (65)

prépare un hydrocarbure du type bicyclo-(3, 2, 1) octane avec un substituant méthyle (composé II). Il le nomme également méthyl-2 bicyclo-(3, 2, 1) octane, alors que dans les deux cas, le groupe méthyle n'est pas sur le même carbone. Ajoutons que, pour augmenter la confusion, les points d'ébullition des différents hydrocarbures décrits ci-dessus varient assez peu.

En vue de vérifier, par une autre voie, la structure des produits obtenus par déshydratation des glycols bicycliques, nous avons d'abord cherché à localiser la fonction alcool de l'octénol obtenu.

Il est certain que ce n'est pas l'hydroxyle tertiaire, placé sur un atome de carbone commun à deux cycles, qui peut permettre de créer une double liaison sur le carbone 4. Nous avons déjà vu que la règle de Bredt nous interdisait cette hypothèse. La double liaison ne peut donc être créée que par le départ de l'hydroxyle secondaire placé sur le carbone 2.

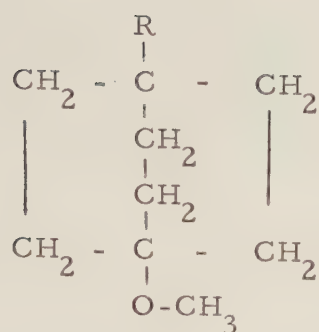
L'hydroxyle tertiaire est extrêmement peu réactif comme l'ont déjà noté d'autres auteurs (66) avant nous, face, en particulier, aux agents de déshydratation les plus puissants.

C'est ainsi que tous nos essais tentés pour réduire l'alcool par le phosphore rouge et l'iode ont échoué. Nous avons également essayé sans succès de faire réagir l'alcool avec le chlorure de thionyle. Nous retrouvons là un point commun aux deux systèmes bicycliques, et cela peut, peut-être, servir de base à une explication de la possibilité d'un ion non classique commun, permettant le passage d'un système dans l'autre.

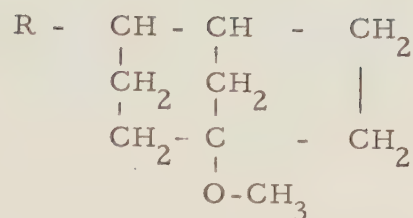
Par contre, les réactions habituelles de la fonction alcool, ne mettant en jeu que la liaison O-H et n'affectant pas la liaison C-O - ont pu être menées à bien avec des rendements variant entre 40 et 50 %.

C'est ainsi que nous avons condensé nos alcools avec le dihydropyranne, fait réagir l'anhydride acétique et obtenu l'acétate correspondant et enfin obtenu des éthers-oxydes.

La synthèse des alcoyl-2 méthoxy-5 bicyclo-(3, 2, 1) octanes nous a permis une première comparaison utile entre les deux séries. Cette comparaison des propriétés physiques nous permet déjà d'affirmer qu'il y a une différence très nette entre deux oxydes isomères, donc qu'il y a bien transposition lors de la déshydratation des alcoyl-1 hydroxy-4 bicyclo-(2, 2, 2) octanols-2 :



(A)



(B)

Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

Série	R	Eb _{mm/Hg}	F	d ₄ ²⁵	n _D ²⁵
A	CH ₃	79,5°/22		0,931	1,4629
B	CH ₃	81°/16		0,947	1,4670
A	C ₆ H ₅	121°/0,8	44°		
B	C ₆ H ₅	135°/0,7	70°		

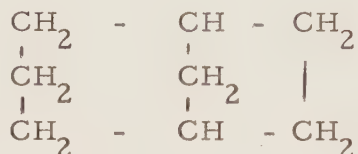
L'analyse des spectres infrarouges apporte quelques appuis supplémentaires à la distinction entre les deux séries. Si les cycles en C₆ ont été étudiés d'une façon presque systématique, il n'en est pas de même pour les cycles à 5 et 7 chaînons. Il n'est pas possible, avec les données actuelles de la littérature, de fixer avec précision une bande caractéristique d'un cycle en C₇ ou en C₅ (67).

Par contre, les cycles d'ordre 6, présentent en général une ou deux bandes caractéristiques, encore que la longueur d'onde d'absorption varie notablement avec les substituants, les liaisons multiples ou les hétéroatomes. Néanmoins, les bandes d'absorption situées entre

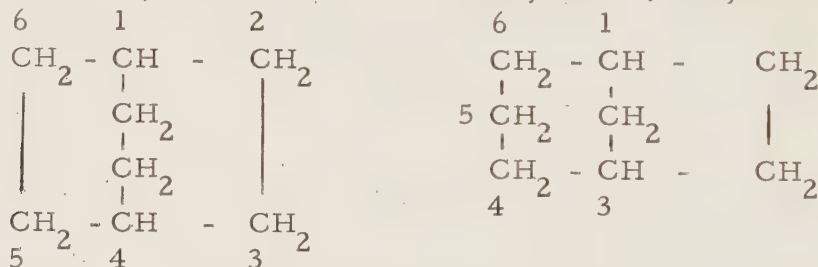
1005 cm^{-1} et 952 cm^{-1} d'une part, et 1055 cm^{-1} et 1000 cm^{-1} d'autre part, sont susceptibles de caractériser assez fidèlement le cycle du cyclohexane alors qu'une bande variable entre 930 cm^{-1} et 890 cm^{-1} , donc dans un intervalle situé hors du champ d'absorption du cyclohexane, peut être attribuée au cycle du cyclopentane avec un minimum de risques d'erreur.

C'est ce que nous avons vérifié sur les spectres des éthers-oxydes et nous avons vu qu'ils ne différaient que sur les bandes caractéristiques des cycles.

Il faut noter que nous pouvons représenter la molécule de bicyclo-(3,2,1) octane comme IPATIEFF (65) :



Ceci montre la présence d'un cycle en C_6 et d'un autre en C_5 . Ceci explique pourquoi, sur les spectres des dérivés du bicyclo-(3,2,1) octane, nous aurons également les bandes caractéristiques du cyclohexane, mais, si nous considérons les composés bicycliques comme étant des cyclohexanes "pontés", nous voyons que le bicyclo-(2,2,2) octane est un "endoéthylène-1,4 cyclohexane" :

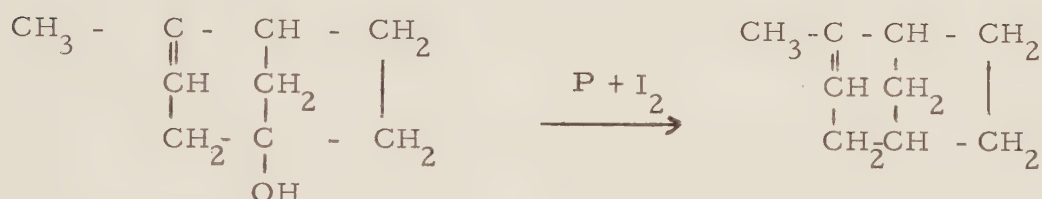


et le bicyclo-(3,2,1) octane est un "endoéthylène-1,3 cyclohexane".

C'est pourquoi, dans les deux cas, les bandes caractéristiques des cycles à 6 chaînons ne seront pas identiques.

PARTIE EXPERIMENTALE.

I - ESSAI DE REDUCTION DU METHYL-2 HYDROXY-5 BICYCLO-(3, 2, 1) OCTENE-2 :



1ère méthode (68)

<u>Réactifs</u> -	Méthyl-2 hydroxy-5 bicyclo-(3, 2, 1) octène-2 :	13,8 g
	Phosphore rouge	: 3,5 g
	Iode	: 1,2 g
	Acide acétique glacial	: 55 cm ³
	Eau	: 5 cm ³

Les réactifs sont chauffés pendant 2 h à reflux. L'iode est éliminé ensuite par la quantité stoechiométrique de thiosulfate de sodium et l'acide acétique est neutralisé par la quantité adéquate de carbonate de sodium. Les produits organiques sont extraits à l'éther. La solution étherée est séchée sur sulfate de sodium. Après élimination du solvant, nous distillons le résidu obtenu. La distillation nous a donné quelques gouttes passant vers 90° sous une pression de 57 mm, mais aucun palier n'a pu être décelé. Puis, presque aussitôt, nous avons récupéré l'alcool de départ : Eb₁₃ = 90°.

Le spectre infrarouge, fait sur les quelques gouttes initiales, nous montrent que la bande OH à 3300 cm^{-1} était légèrement atténuée, mais sans aucune signification.

2ème méthode -

<u>Réactifs</u> -	Méthyl-2 hydroxy-5 bicyclo-(3,2,1) octène-2	: 13,8 g
	Phosphore rouge	: 4 g
	Iodure de potassium	: 8,3 g
	Acide phosphorique 85 %	: 60 cm^3
	Eau	: 20 cm^3

L'ébullition est maintenue pendant 20 h. Après neutralisation par le carbonate de sodium et extraction à l'éther, nous avons retrouvé, aux pertes près, l'alcool éthylénique de départ.

II - ESSAI DE PREPARATION DU METHYL-2 CHLORO-5 BICYCLO-(3,2,1) OCTENE-2



Nous avons employé successivement deux méthodes mais elles ont échoué également toutes les deux.

1ère Méthode (70)

<u>Réactifs</u> -	Méthyl-2 hydroxy-5 bicyclo-(3,2,1) octène-2	: 13,8 g
	Chlorure de thionyle	: 15 g
	Pyridine anhydre	: 8 g

Le mélange alcool-pyridine est coulé sur le chlorure de thionyle en 30 mn, provoquant une légère élévation de température dans le ballon.

Après hydrolyse par 25 cm³ d'eau glacée, les produits organiques sont extraits à l'éther. La solution étherée est lavée par une solution aqueuse de bicarbonate de sodium à 5 %, puis par de l'eau, séchée sur sulfate de sodium. L'éther est chassé et le résidu distillé. Nous avons retrouvé à peu près intégralement l'alcool de départ.

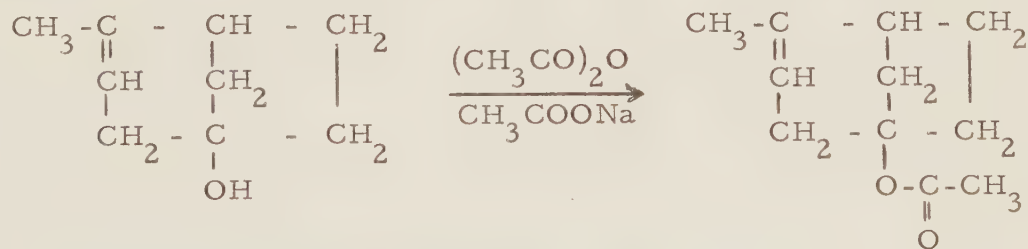
2ème Méthode (71)

Réactifs - Méthyl-2 hydroxy-5 bicyclo-(3,2,1) octène-2 : 13,8 g
 Pyridine anhydre : 16 g
 Chlorure de thionyle : 24 g

Le chlorure de thionyle est coulé, goutte à goutte, au mélange alcool-pyridine, lequel est maintenu vers 80° par un chauffage au bain-marie. La couche organique est extraite par l'éther et traitée comme ci-dessus.

La distillation finale n'a donné que l'alcool de départ.

III - PREPARATION DE L'ACETOXY-5 METHYL-2 BICYCLO-(3,2,1) OCTENE-2.



Réactifs - Méthyl-2 hydroxy-5 bicyclo-(3,2,1) octène-2 : 9,5 g
 Anhydride acétique pur R. P. 97-99 % : 12 g
 Acétate de sodium fraîchement fondu : 2,5 g

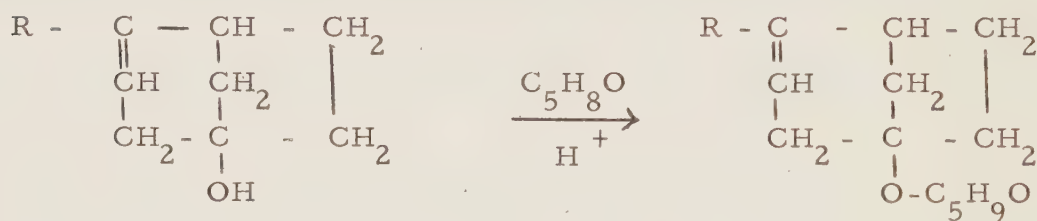
Les réactifs sont chauffés pendant 4 h à la température de reflux. Après refroidissement, le contenu du ballon forme une huile marron très épaisse que nous versons sur de la glace. Il se forme deux

couches. La couche organique est extraite à l'éther. Après séchage sur sulfate de sodium et élimination du solvant, le résidu est distillé ; Rdt = 56 %.

Liquide incolore, d'odeur agréable, $Eb_{16} = 104^{\circ}$; $d_4^{25} = 1,031$; $n_D^{25} = 1,4782$; R.M. Calc. 49,78 ; Obs. 49,48.

Analyse $C_{11}H_{16}O_2$: Calc. % : C 73,33 H 8,88
Tr. : 73,56 8,98.

IV - CONDENSATION DU DIHYDROPYRANNE SUR LES ALCOYL-2 HYDROXY-5 BICYCLO-(3, 2, 1) OCTENES-2.



Méthyl-2 (α -tétrahydropyrannyloxy)-5 bicyclo-(3, 2, 1)
octène-2 $C_{14}H_{22}O_2$.

Réactifs - Méthyl-2 hydroxy-5 bicyclo-(3, 2, 1) octène-2 : 10 g
Dihydropyranne : 10 g
Acide chlorhydrique pur : 0,1 cm³

Sitôt l'acide ajouté au mélange alcool-dihydropyranne, la masse réactionnelle s'échauffe fortement. Lorsqu'elle est refroidie, nous neutralisons l'acide par la quantité correspondante de soude. La couche organique est reprise à l'éther. Après séchage de la couche éthérée sur sulfate de sodium et élimination du solvant, nous distillons le produit en ajoutant une pastille de potasse dans le ballon de distillation. Rdt = 50 %.

Liquide, $Eb_{1,5} = 107^{\circ}$; d'indice variable avec le temps ; prend de plus en plus l'odeur du dihydropyranne.

Analyse $C_{14}H_{22}O_2$: Calc. % : C 75,63 H 9,97
Tr. : 75,17 9,91.

Phényl-2 (α -tétrahydropyrannyloxy)-5 bicyclo-(3,2,1)
octène-2 $C_{19}H_{24}O_2$.

Réactifs - Phényl-2 hydroxy-5 bicyclo-(3,2,1) octène-2 : 5 g
Dihydropyranne : 5 g
Acide chlorhydrique pur : 0,1 cm³

Nous employons le même procédé que ci-dessus. Après évaporation du solvant, il reste un produit solide ; Rdt = 35,5 %.

Solide blanc cristallisé (éther de pétrole), F = 78°.

Analyse $C_{19}H_{24}O_2$: Calc. % : C 80,24 H 8,56
Tr. : 79,68 8,62.

V - SYNTHESE DES ALCOYL-2 METHOXY-5 BICYCLO-(3,2,1) OCTENES-2.



Mode opératoire général - Nous avons opéré suivant la méthode utilisée par CONIA (72) pour préparer des alcoolates tertiaires.

L'alcool est dissous dans un solvant anhydre, benzène ou tétrahydrofurane ; nous ajoutons la moitié de la quantité théorique de sodium, en fins copeaux, en maintenant le tout à la température de reflux. Il se forme une bouillie jaunâtre. Lorsque le sodium a disparu, nous ajoutons la quantité correspondante d'iodure de méthyle, en une seule fois. Il se forme un précipité blanc cristallin. Le chauffage est maintenu quelques

instantes. Après refroidissement, les sels alcalins sont éliminés par addition d'un peu d'eau. La couche organique est séparée, séchée sur sulfate de sodium, le solvant est chassé et le produit distillé sous pression réduite.

Méthyl-2 méthoxy-5 bicyclo-(3,2,1) octène-2 $C_{10}H_{16}O$.

<u>Réactifs</u> - Méthyl-2 hydroxy-5 bicyclo-(3,2,1) octène-2	: 20 g
Benzène anhydre	: 100 cm ³
Sodium	: 3,2 g
Iodure de méthyle	: 11 g

On chauffe à reflux pendant 12 h ; Rdt = 50 %.

Liquide incolore, d'odeur agréable ; $Eb_{40} = 94^{\circ}$;
 $d_4^{25} = 0,977$; $n_D^{25} = 1,486$. R.M. Calc. 45,15 ; Obs. 44,6 .

Analyse $C_{10}H_{16}O$: Calc. % : C 78,94 H 10,52
Tr. : 78,70 10,49.

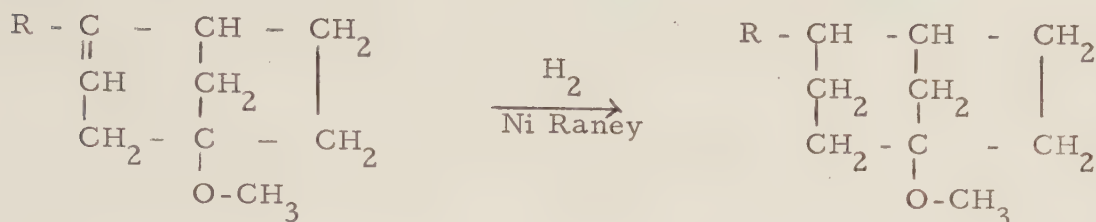
Phényl-2 méthoxy-5 bicyclo-(3,2,1) octène-2

<u>Réactifs</u> - Phényl-2 hydroxy-5 bicyclo-(3,2,1) octène-2	: 10 g
Tétrahydrofuranne anhydre	: 100 cm ³
Sodium	: 1,5 g
Iodure de méthyle	: 7,1 g

L'ébullition dure 15 h. Après le traitement indiqué ci-dessus, nous obtenons un produit cristallisant dans le récepteur lors de la distillation ; $Eb_{1,3} = 140^{\circ}$; $F = 58^{\circ}$.

L'analyse n'a pas donné de valeurs satisfaisantes. Le spectre infrarouge de ce produit nous a montré qu'il s'agissait du mélange alcool-éther-oxyde.

VI - OBTENTION DES ALCOYL-2 METHOXY-5 BICYCLO-(3, 2, 1)
OCTANES.



Méthyl-2 méthoxy-5 bicyclo-(3, 2, 1) octane $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$.

Réactifs - Méthyl-2 méthoxy-5 bicyclo-(3, 2, 1) octène-2 : 11 g
Alcool : 80 cm³
Nickel Raney : 5 g

Le volume théorique d'hydrogène est absorbé en 2 h d'agitation. Rdt = 90 %.

Liquide incolore, d'odeur agréable ; $\text{Eb}_{16} = 81^\circ$; $d_4^{25} = 0,947$;
 $n_D^{25} = 1,467$; R. M. Calc. 45,62 ; Obs. 45,92.

Analyse $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$: Calc. % : C 77,92 H 11,68
Tr. : 78,07 11,78.

Spectre I.R. - N° 10 b page 92 .

Phényl-2 méthoxy-5 bicyclo-(3, 2, 1) octane $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}$.

Réactifs - Phényl-2 méthoxy-5 bicyclo-(3, 2, 1) octène-2 : 10 g
Alcool : 100 cm³
Nickel Raney : 5 g

L'absorption d'hydrogène est totale en 2 h. Rdt = 91 %.

Solide blanc (éther de pét.), $F = 70^\circ$; $\text{Eb}_{0,8} = 140^\circ$.

Analyse $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}$: Calc. % : C 83,88 H 9,31
Tr. : 82,18 9,12.

Spectre I.R. - N° 13 page 94 . Nous avons le mélange alcool-éther-oxyde.

ETUDE SPECTRALE INFRAROUGE.

Nous avons obtenu les spectres infrarouges suivants :

- Spectre n° 10 a : Méthyl-1 méthoxy-4 bicyclo-(2,2,2) octane.
" n° 10 b : Méthyl-2 méthoxy-5 bicyclo-(3,2,1) octane.
" n° 11 : Phényl-1 méthoxy-4 bicyclo-(2,2,2) octane.
" n° 12 : Méthyl-2 hydroxy-5 bicyclo-(3,2,1) octène-2.
" n° 13 : Phényl-2 méthoxy-5 bicyclo-(3,2,1) octane.
(voir pp. 92-94)

Ils nous montrent les bandes caractéristiques suivantes :

a) fonction alcool tertiaire : Spectre n° 12 seulement :

- 3310 cm^{-1} : fréquence de la liaison OH
1155 cm^{-1} : alcool tertiaire, épaulement.

b) groupement - C -CH₃ :

1° - liaison C-H :

2850 cm^{-1} (10 a) , 2850 cm^{-1} (10 b), 2850 cm^{-1} (12) épaulement.

2° - déformation C-H asymétrique :

1458 cm^{-1} (10 a), 1458 cm^{-1} (10 b), 1460 cm^{-1} (12) épaulement.

3° - déformation C-H symétrique :

1375 cm^{-1} (10 a), 1375 cm^{-1} (10 b), 1372 cm^{-1} (12).

c) liaison C = C : Spectre n° 12 seulement :

1710 cm^{-1} , 1680 cm^{-1} : 2 bandes, liaison C = C

3030 cm^{-1} , épaulement, liaison C-H.

803 cm^{-1} , déformation C-H hors du plan.

c) fonction éther-oxyde :

1100 cm^{-1} (10 a), 1100 cm^{-1} (10 b), 1100 cm^{-1} (11).

1105 cm^{-1} (13).

d) Noyau benzénique :

1° - liaison = C-H :

3010 cm^{-1} (11), 3040 cm^{-1} (13).

2° - vibration plane C = C :

1600 cm^{-1} (11), 1600 cm^{-1} (13)

1500 cm^{-1} (11), 1500 cm^{-1} (13).

3° - noyau benzénique monosubstitué - déformation C-H hors du plan :

700 cm^{-1} (11), 695 cm^{-1} (13)

760 cm^{-1} (11), 755 cm^{-1} (13).

e) Noyau cyclohexanique :

1035 cm^{-1} (10 a), 1025 cm^{-1} (10 b), 1035 cm^{-1} (11).

1005 cm^{-1} (12), 1028 cm^{-1} - 1020 cm^{-1} (13) : 2 bandes.

995 cm^{-1} - 985 cm^{-1} (10 a) : 2 bandes - 998 cm^{-1} (10 b) : 1 bande.

995 cm^{-1} - 966 cm^{-1} (11) : 2 bandes 992 cm^{-1} - 975 cm^{-1} (12) :

2 bandes - 975 cm^{-1} (13) : 1 bande.

f) Structure cyclopentanique :

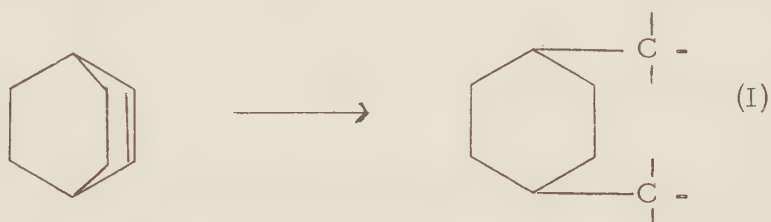
928 cm^{-1} (10 b), 920 cm^{-1} (12), 935 cm^{-1} (13).

878 cm^{-1} (10 b), 885 cm^{-1} (12), 880 cm^{-1} (13).

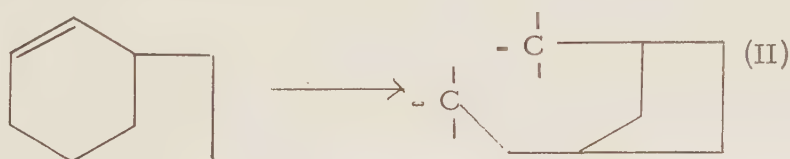
CHAPITRE III.

STRUCTURE DU METHYL-2 HYDROXY-5 BICYCLO-(3,2,1) OCTENE-2 PAR DEGRADATIONS SUCESSIVES.

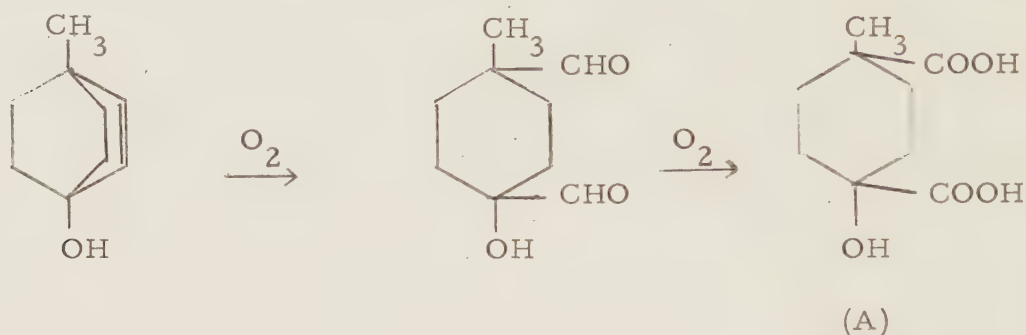
Nous avons cherché à localiser la double liaison dans la molécule de l'alcool éthylnique bicyclique. Pour cela, nous avons tenté d'ouvrir un des cycles, celui portant la double liaison. Ceci nous permet en effet de distinguer très nettement le type du bicyclo-(2,2,2) octène-2 du type du bicyclo-(3,2,1) octène-2. Dans le premier cas (schéma I) l'ouverture de la double liaison conduit à un dérivé du cyclohexane :



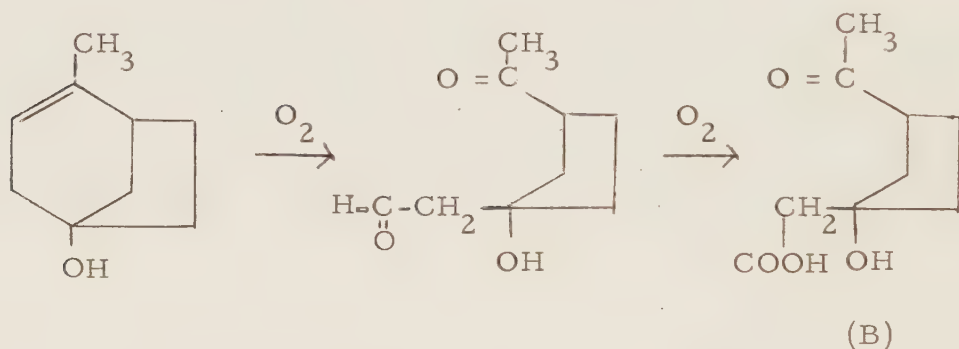
Dans le second cas, la même réaction permet d'obtenir un cyclopentane disubstitué (schéma II) :



En appliquant cette différenciation à l'étude du produit obtenu par la déshydratation du méthyl-1 bicyclo-(2,2,2) octanediol-2,4, nous voyons que le schéma I nous aurait donné la suite des réactions ci-dessous :

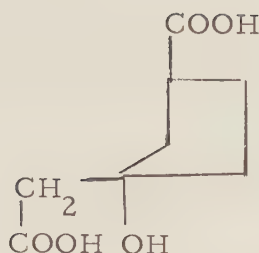


Par contre, le schéma II nous conduira aux produits suivants :



Nous remarquons tout de suite que le schéma I nous conduirait au diacide-alcool cyclohexanique (A), que nous avons obtenu précédemment (page 35) à partir d'un β -cétole bicyclique, du type bicyclo-(2,2,2) octane.

Nous voyons également que le schéma II met en évidence une méthylcétone à fonction complexe cyclopentanique (B). Nous pourrions détecter cette méthylcétone par l'action des hypohalogénites alcalins et formation d'halogénoforme. Cette dernière oxydation nous conduira à un diacide alcool cyclopentanique (C) dont l'analyse centésimale sera différente de celle de (A) et dont le spectre montrera les bandes caractéristiques du cycle en C₅ :



(C)

La comparaison entre (A) et (C) nous permettra donc de conclure sans ambiguïté.

Nous avons d'abord essayé l'oxydation permanganique. Malheureusement, nous n'avons ainsi obtenu que des produits goudronneux et nous nous sommes ensuite aperçu que les produits d'oxydation du méthyl-2 hydroxy-5 bicyclo-(3,2,1) octène-2 étaient instables et se décomposaient à une température peu élevée (40°). Il en a été de même pour les dérivés du phényl-2 hydroxy-5 bicyclo-(3,2,1) octène-2.

L'oxydant finalement retenu a été l'oxygène enrichi en ozone, car il permettait de travailler à une température très basse (-70°). Le cétoaldéhyde cyclopentanique n'a pu être isolé, mais nous avons pu obtenir et séparer la bis-(dinitro-2,4 phényl) hydrazone de ce produit. Ce composé a pu être amené à un degré de pureté suffisant pour permettre de conclure sur son identité.

Le cétoaldéhyde a été ensuite oxydé en cétoacide par l'oxyde d'argent, suivant la méthode de LIEBIG (73). Le céto-acide s'est également montré instable à la chaleur et nous avons pu séparer une dinitro-2,4 phénylhydrazone sans pouvoir cependant l'amener à un degré de pureté satisfaisant. Néanmoins, le test à la dinitro-2,4 phénylhydrazone (74) indique, qu'après l'oxydation, le produit de réaction possède encore une fonction cétone, donc que nous sommes en présence du céto-acide-alcool (B). De plus, l'absence de produit stable et cristallisé nous montre que nous n'avons pas obtenu le produit (A).

L'oxydation a donc été poursuivie sur la méthylcétone à fonction acide-alcool (B) par l'hypobromide de sodium (75) et nous avons effectivement obtenu un produit cristallisé, à point de fusion net, sans décomposition, correspondant au produit (C).

La différence des points de fusion et des compositions centésimales permet d'affirmer qu'il y a bien deux diacides différents (A) et (C) :

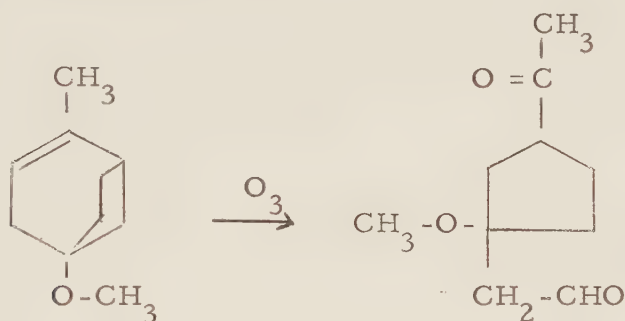
(A) : Acide méthyl-1 hydroxy-4 cyclohexanedicarboxylique-1,4
F = 218°.

(C) : Acide (hydroxy-1 carboxy-3 cyclopentyl)-1 acétique
F = 151°.

L'analyse spectrale infrarouge nous a conduit aux mêmes conclusions.

PARTIE EXPERIMENTALE .

I - ACTION DE L'OZONE SUR LE METHYL-2 METHOXY-5 BICYCLO-(3,2,1) OCTENE-2.



<u>Réactifs</u> -	Méthyl-2 méthoxy-5 bicyclo-(3,2,1) octène-2	: 12 g
	Chlorure de méthylène anhydre	: 70 cm ³
	Acide acétique pur	: 20 cm ³
	Zinc en poudre	: 10 g
	Eau	: 5 cm ³

L'ozone barbote dans le mélange chlorure de méthylène - éther-oxyde éthylénique, maintenu à - 70° jusqu'à ce que le test des doubles liaisons à l'eau de brome devienne négatif. Durée : 6 h.

Nous laissons le mélange revenir à la température ordinaire et l'ozonide est réduit par le zinc-acide acétique. La couche organique est extraite à l'éther, lavée par une solution de bicarbonate de sodium,

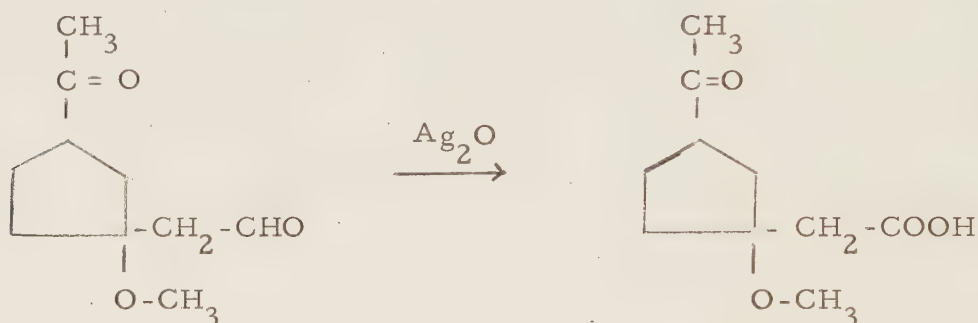
par l'eau, et séchée. Le produit s'est avéré indistillable même sous une pression très réduite. Pour obtenir une solution concentrée, nous avons dû chasser l'éther sous pression réduite.

Nous avons préparé la bis(dinitro-2,4 phényl) hydrazone. Le rendement est très faible après une recristallisation dans l'alcool, en raison de la formation de goudrons.

Solide rouge foncé (alcool), F = 120°.

Analyse $C_{22}H_{24}O_9N_8$: Calc. % : N 20,58 ; Tr. % : 20,42.

II - OBTENTION DE L'ACIDE (ACETYL-3 METHOXY-1 CYCLO-PENTYL)-1 ACETIQUE.



Nous avons utilisé de l'oxyde d'argent commercial (76). Cette réaction a lieu sur le produit brut de l'ozonolyse précédente, lorsque l'éther a été chassé sous pression réduite.

<u>Réactifs</u> -	(Acétyl-3 méthoxy-1 cyclopentyl)-1 éthanal	: 4 g
	Alcool	: 40 cm ³
	Oxyde d'argent	: 15 g
	Soude en pastilles	: 2 g
	Eau	: 40 cm ³

L'agitation du milieu réactionnel est maintenue pendant 8 h. Le ballon se recouvre intérieurement d'un miroir d'argent. L'argent et l'oxyde d'argent en excès sont éliminés par filtration. Le filtrat

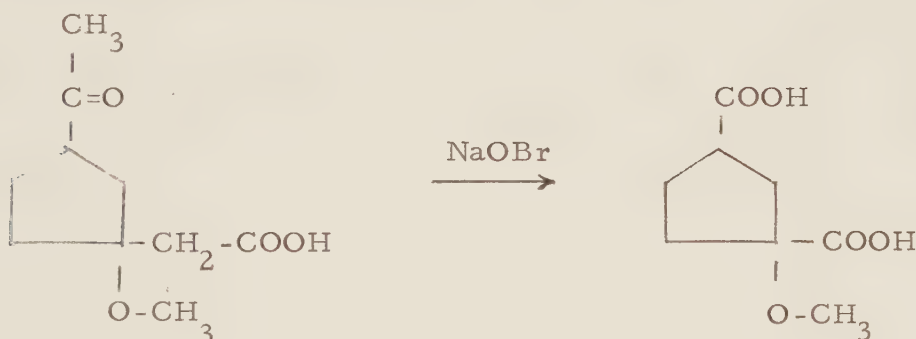
alcalin est épuisé à l'éther, puis acidifié. Nous reprenons les produits organiques à l'éther. Cette solution étherée est séchée sur sulfate de sodium, avant de chasser le solvant sous pression réduite. Le céto-acide se décompose et n'a pu être isolé. Néanmoins, sur la solution étherée concentrée, nous faisons le test à la dinitro-2,4 phénylhydrazone (74). Ce test est positif.

Nous avons obtenu la dinitro-2,4 phénylhydrazone, mais la recristallisation dans l'alcool n'a pas conduit à une analyse centésimale très satisfaisante.

Solide rouge (alcool), $F = 131^{\circ}$.

Analyse $C_{16}H_{20}O_7N_4$: Calc. % : N 14,73 ; Tr. % : 15,62.

III - OXYDATION DE L'ACIDE (ACÉTYL-3 MÉTHOXY-1 CYCLOPENTYL)-1 ACÉTIQUE.



Cette oxydation a été faite sur le produit brut de la réaction précédente.

Réactifs - (Acétyl-3 méthoxy-1 cyclopentyl)-1 éthanoïque : 18,4 g
Brome : 54 g
Soude en pastilles : 40 g₃
Eau : 250 cm³

Lorsque l'hypobromite est formé, nous ajoutons le produit à oxyder. La température s'élève d'environ 12° au moment de l'addition.

L'agitation est maintenue pendant 2 h. La solution est ensuite neutralisée par du carbonate de sodium 10 % et extraite à l'éther. La solution étherée contient du produit de départ non oxydé.

Par acidification de la couche aqueuse, il y a précipitation d'un produit blanc ; Rdt = 12 %.

Solide blanc (eau), F = 120°.

Analyse $C_9H_{14}O_5$: Calc. % : C 53,46 H 6,98
Tr. : 53,83 7,22.

IV - OXYDATION TOTALE DU METHYL-2 HYDROXY-5 BICYCLO-(3,2,1) OCTENE-2.

Les réactions d'oxydation ont été faites successivement sans chercher à séparer tant le cétoaldol que le céto-acide-alcool intermédiaire

a) Ozonolyse

<u>Réactifs</u> - Méthyl-2 hydroxy-5 bicyclo-(3,2,1) octène-2	: 13,8 g
Chlorure de méthylène	: 100 cm ³
Zinc en poudre	: 12 g
Acide acétique pur	: 25 cm ³
Eau	: 5 cm ³

Nous opérons comme précédemment et obtenons une solution étherée concentrée à froid d'(acétyl-3 hydroxy-1 cyclopentyl)-1 éthanal.

b) Oxydation par l'hypobromite de sodium.

<u>Réactifs</u> - (Acétyl-3 hydroxy-1 cyclopentyl)-1 éthanal	: 17 g
Brome	: 54 g
Soude en pastilles	: 40 g
Eau	: 250 cm ³

La température s'élève de 23 à 45° lorsque nous ajoutons la solution à oxyder à l'hypobromite. L'agitation est stoppée lorsque la température est redevenue normale.

L'excès d'hypobromite est détruit par le bisulfite de sodium. L'eau est en partie chassée sous pression réduite et la solution est acidifiée par l'acide chlorhydrique # N pour extraire les produits organiques à l'éther. Après séchage sur sulfate de sodium, le solvant est chassé et il reste un précipité blanc ; Rdt = 20 %.

Solide blanc (eau), F = 151°.

Analyse	$C_8H_{12}O_5$	: Calc. %	: C	51,06	H	6,38
		Tr.	:	51,07		6,78.

Spectre I.R. - N° 14 page 94 .

a) fonction alcool tertiaire :

3300 cm^{-1} liaison OH libre
1150 cm^{-1} déformation OH - alcool tertiaire.

b) fonction acide :

3500 cm^{-1} (épaulement) : liaison OH libre
1710 cm^{-1} : vibration C=O
1385 cm^{-1} , 1275 cm^{-1} : liaison C-O ou déformation de OH
1330 cm^{-1} : déformation $\begin{array}{c} C=O \\ | \\ O \end{array}$
930 cm^{-1} : déformation de OH hors du plan.

c) noyau cyclopentanique :

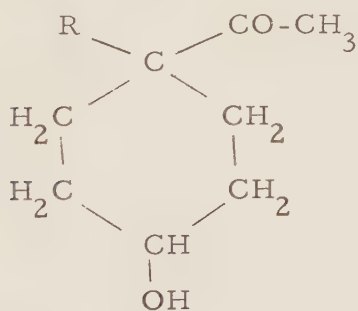
910 cm^{-1} et 870 cm^{-1}

CONCLUSIONS GENERALES .

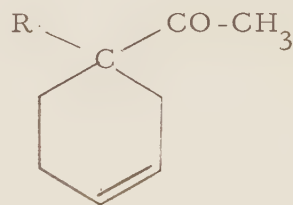
Au cours de ce travail, nous avons étudié quelques propriétés des alcoyl-4 acétyl-4 cyclohexanones-1.

Nous avons montré que ces δ -dicétones possédaient deux groupements cétoniques aux propriétés différentes.

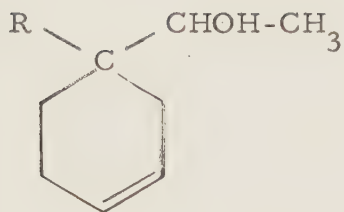
Dans la première partie, l'hydrogénation catalytique de ces composés, en présence de nickel Raney, nous a conduit à des cétoles ; nous avons montré, par une suite de réaction, comprenant la déshydratation de l'alcool formé et l'hydrogénation de la double liaison obtenue, que c'est le groupement carbonyle nucléaire qui réagissait avec l'hydrogène. Nous avons obtenu les composés suivants :



Alcoyl-4 acétyl-4 cyclohexanol-1

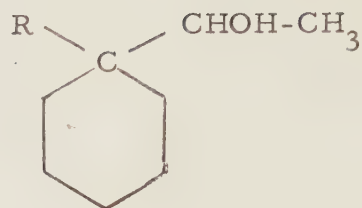


Alcoyl-1 acétyl-1 cyclohexène-3



Alcoyl-1 (α-éthylol)-1
cyclohexène-3

et

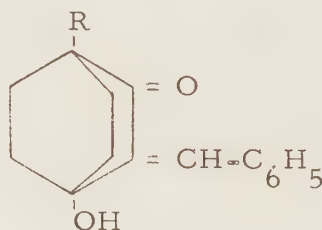


Alcoyl-1 (α-éthylol)-1
cyclohexane.

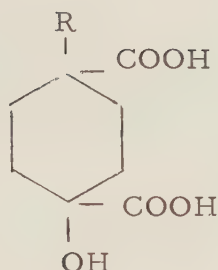
Des comparaisons avec des produits déjà connus nous ont permis de conclure à une hydrogénation sélective. Par contre, les deux fonctions cétoniques sont réduites en alcool par le borohydrure de lithium.

Dans la deuxième partie, nous avons étudié l'aptitude des alcoyl-4 acétyl-4 cyclohexanones-1 à donner des cétoles bicycliques, en milieu alcalin ou acide. Nous avons cherché à montrer que, dans cette cyclisation, c'était le groupement acétyle juxtanucléaire qui apportait la fonction cétone et que l'on aboutissait à des alcoyl-1 hydroxy-4 bicyclo-(2,2,2) octanones-2.

Pour vérifier la structure de ces cétoles bicycliques, nous les avons condensés avec l'aldéhyde benzoïque, pour obtenir le dérivé benzylidénique :



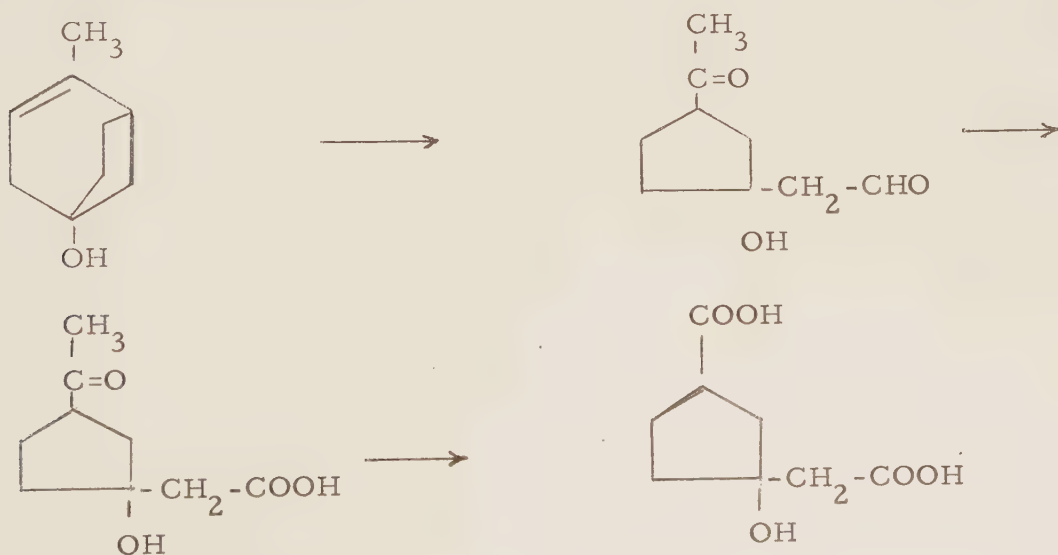
De plus, l'ouverture de l'un des cycles par oxydation conduit à un diacide-alcool cyclohexanique :



La troisième partie de notre étude a été consacrée à la transposition des bicyclo-(2,2,2) octanes en bicyclo-(3,2,1) octanes. La structure des bicyclo-(3,2,1) octanes a été établie à partir du méthyl-2 hydroxy-5 bicyclo-(3,2,1) octène-2, obtenu par déshydratation sur acide phosphorique à 85 % du méthyl-1 hydroxy-4 bicyclo-(2,2,2) octanol-2 :



Une suite de réactions d'oxydation nous a conduit à un diacide-alcool différent de celui obtenu dans la deuxième partie.



Les éthers-oxydes obtenus à partir du méthyl-2 hydroxy - 5 bicyclo-(3,2,1) octène-2 et du phényl-2 hydroxy-5 bicyclo-(3,2,1) octène-2 ont été comparés avec leurs homologues dérivés du bicyclo-(2,2,2) octane. Cette comparaison confirme les résultats obtenus.

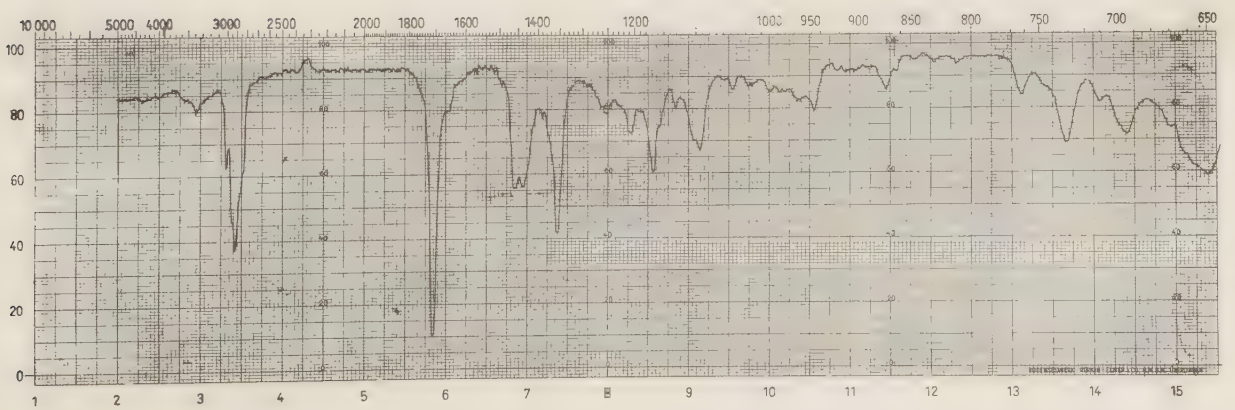
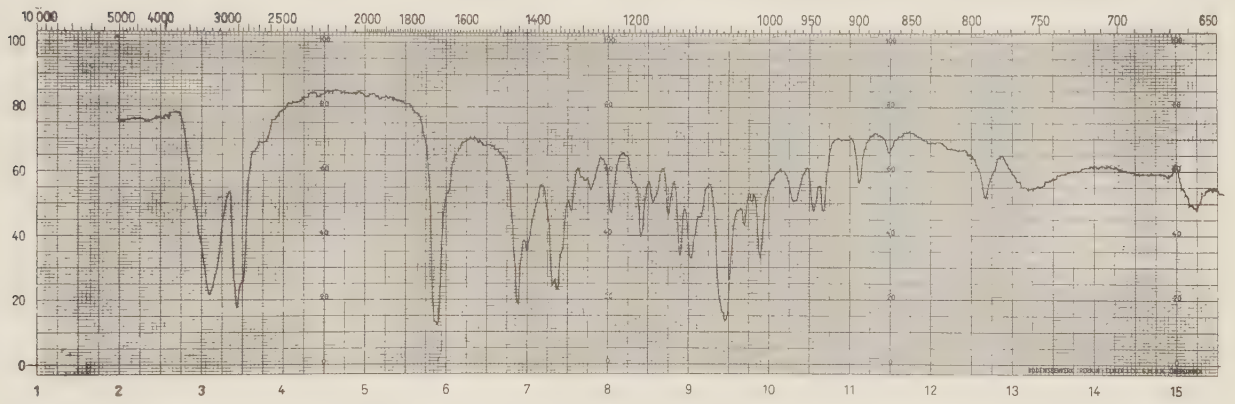
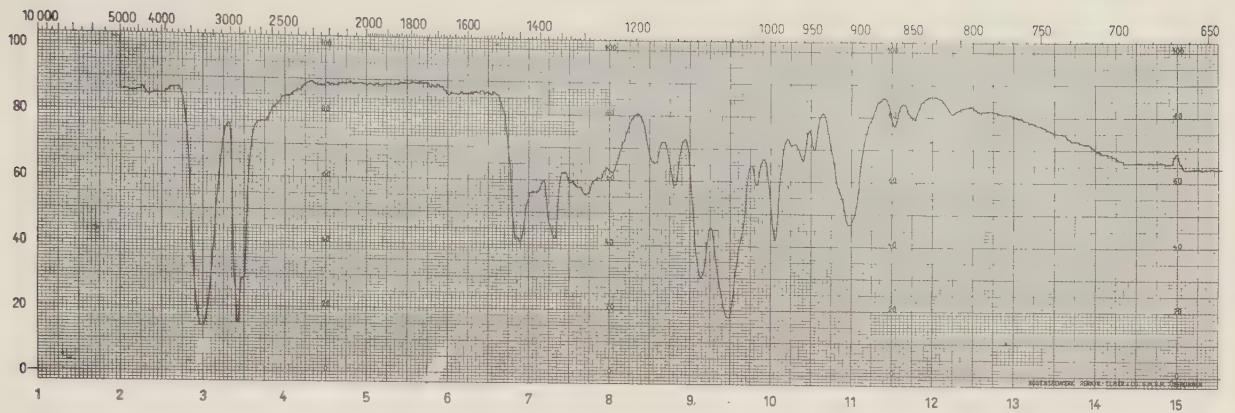
Enfin, l'analyse spectrale infrarouge des composés précédents est en accord avec nos résultats.

SPECTRES INFRAROUGES.

Spectre I.R. N° 1 - Méthyl-4 (α -éthylol)-4 cyclohexanol-1

Spectre I.R. N° 2 - Méthyl-4 acétyl-4 cyclohexanol-1

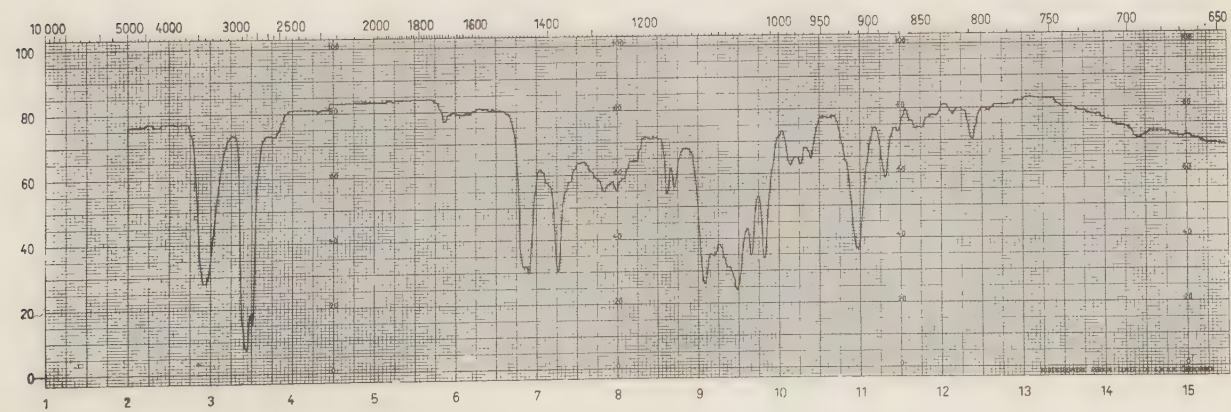
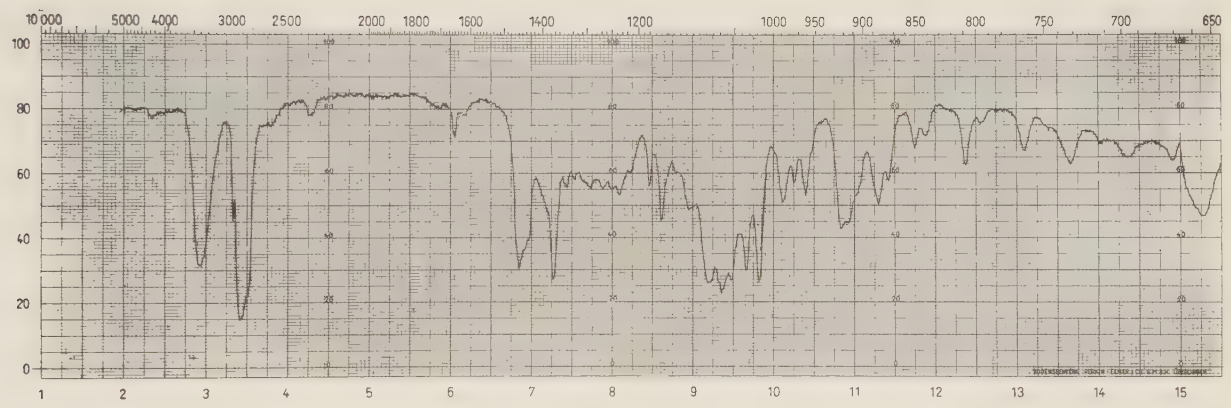
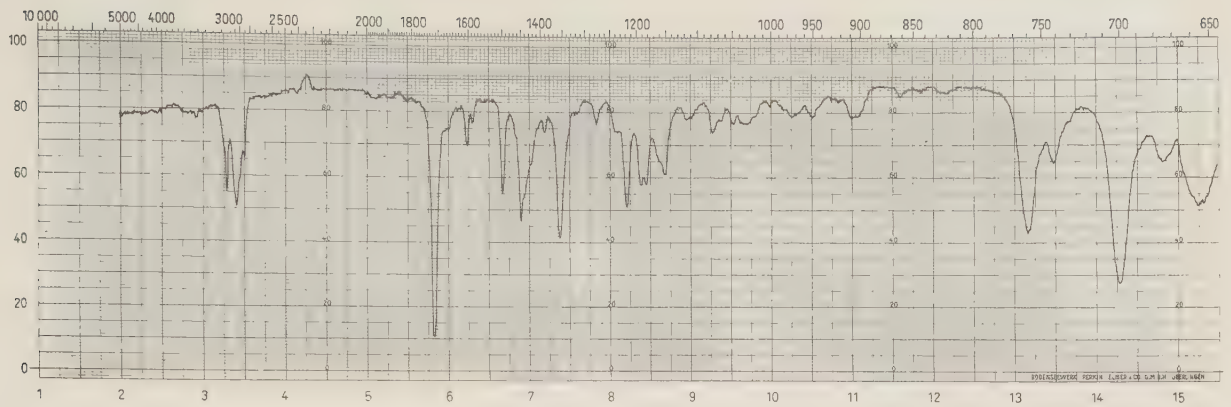
Spectre I.R. N° 3 - Méthyl-1 acétyl-1 cyclohexène-3



Spectre I.R. N° 4 - Phényl-1 acétyl-1 cyclohexène-3

Spectre I.R. N° 5 - Méthyl-1 (α -éthylol)-1 cyclohexène-3

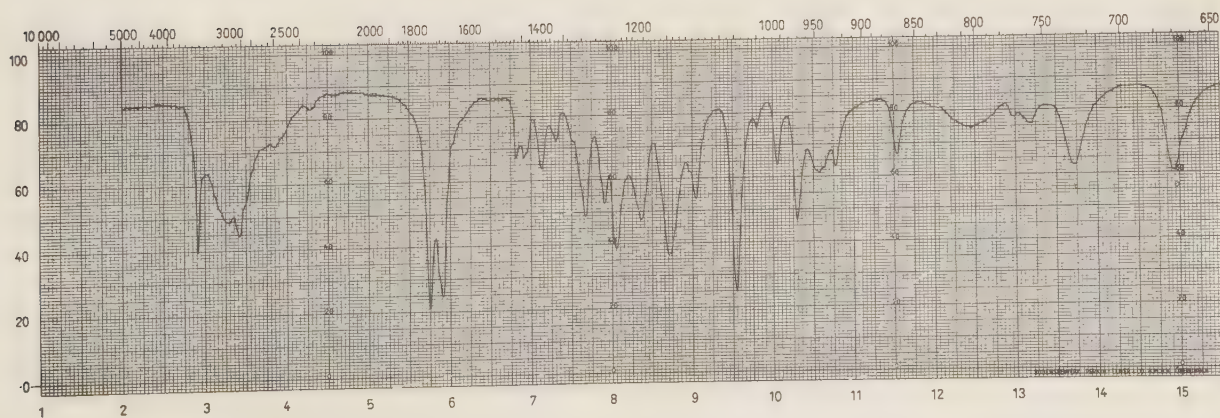
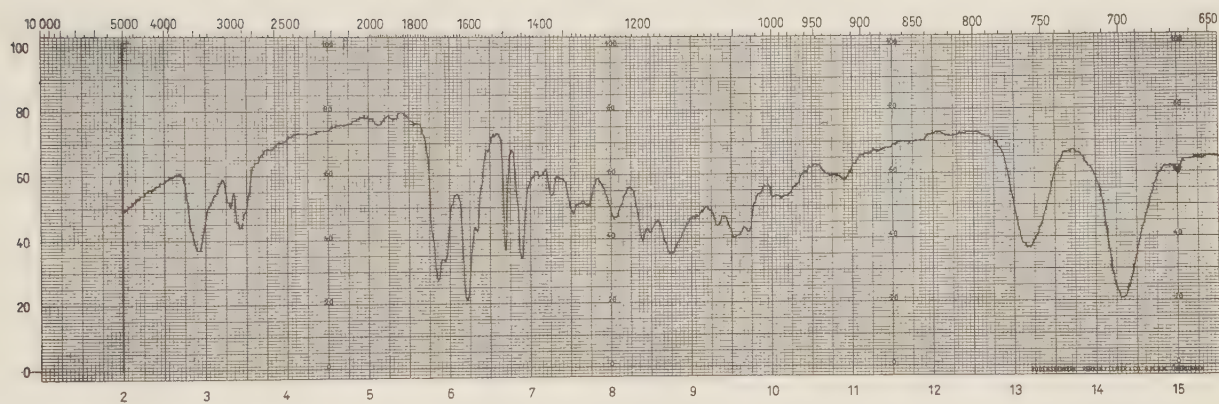
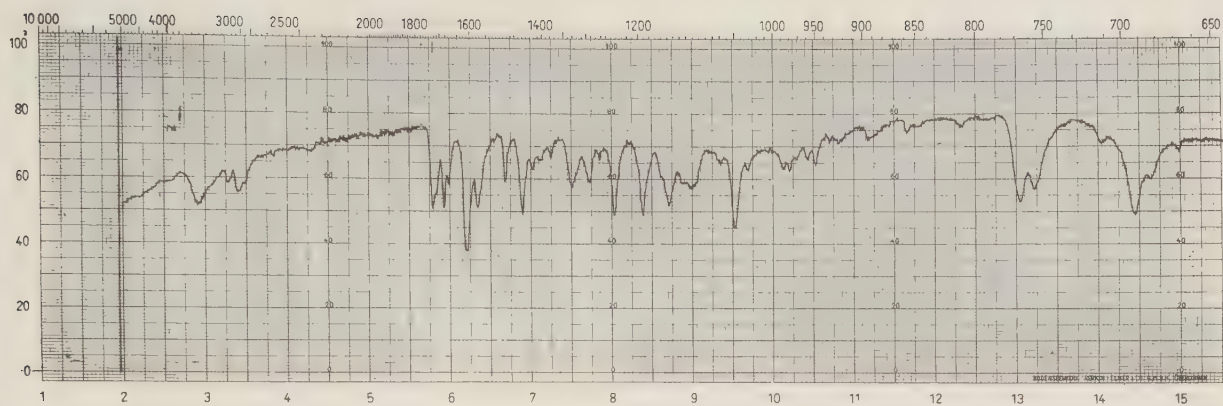
Spectre I.R. N° 6 - Méthyl-1 (α -éthylol)-1 cyclohexane



Spectre I.R. N° 7 - Bensylidène-3 méthyl-1 hydroxy-4 bicyclo-(2,2,2)
octanone-2 (méthode de BLANC)

Spectre I.R. N° 8 - Benzylidène-3 méthyl-1 hydroxy-4 bicyclo-(2,2,2)
octanone-2 (méthode de ALDER)

Spectre I.R. N° 9 - Acide méthyl-1 hydroxy-4 cyclohexanedicarboxy-
lique-1,4

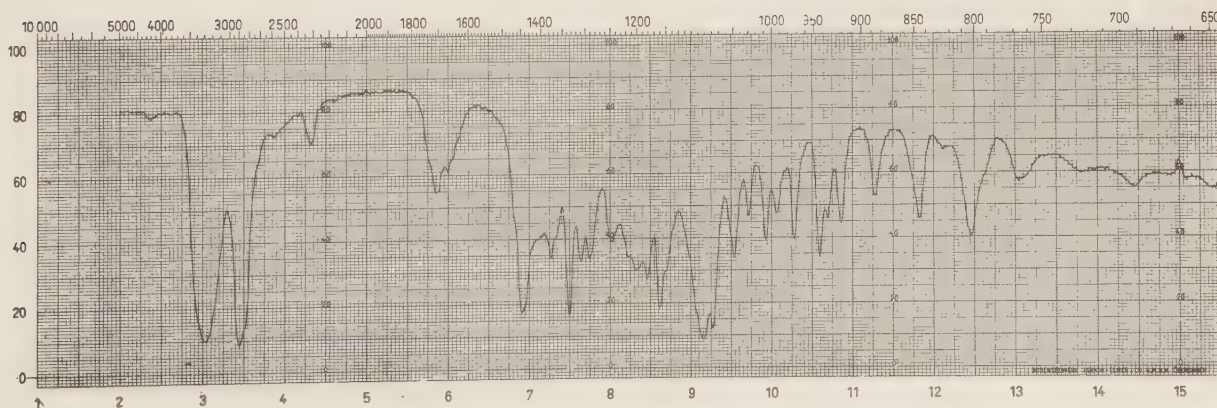
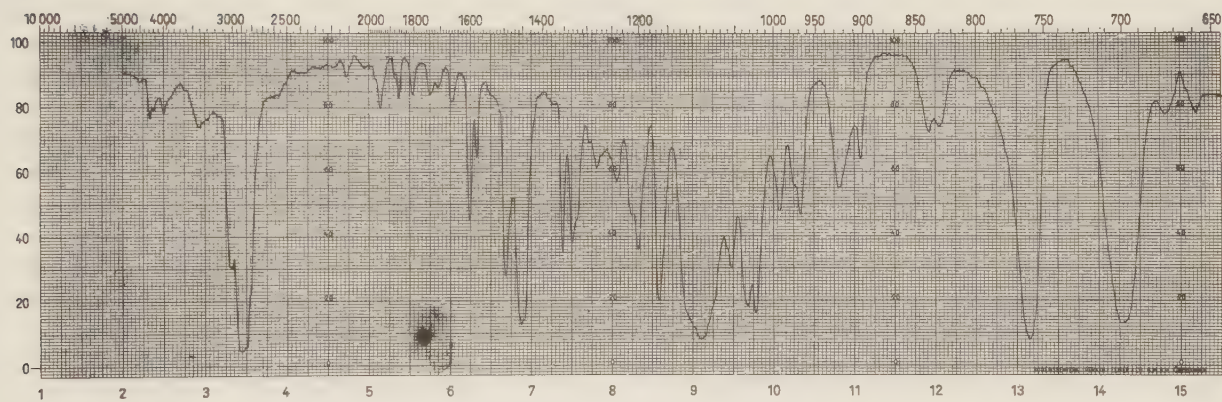
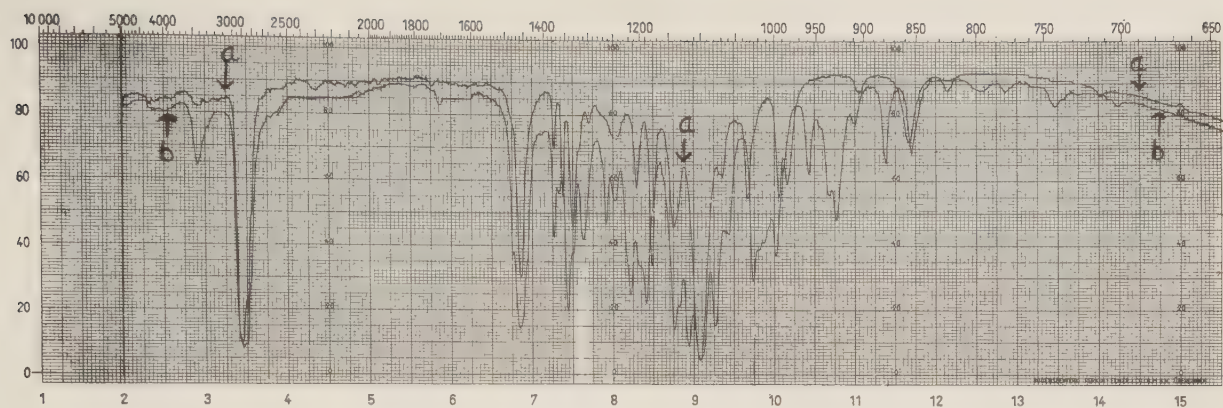


Spectre I.R. N° 10 a - Méthyl-1 méthoxy-4 bicyclo-(2,2,2) octane

Spectre I.R. N° 10 b - Méthyl-2 méthoxy-5 bicyclo-(3,2,1) octane

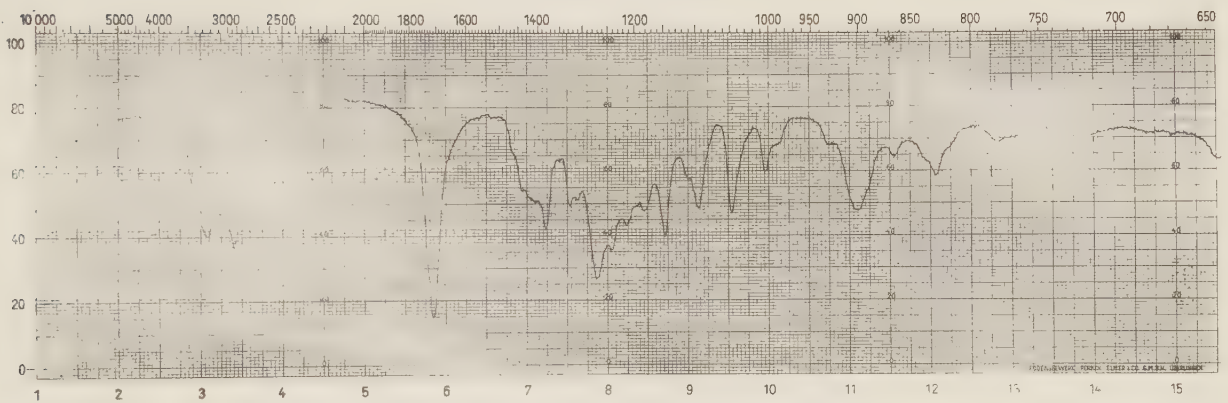
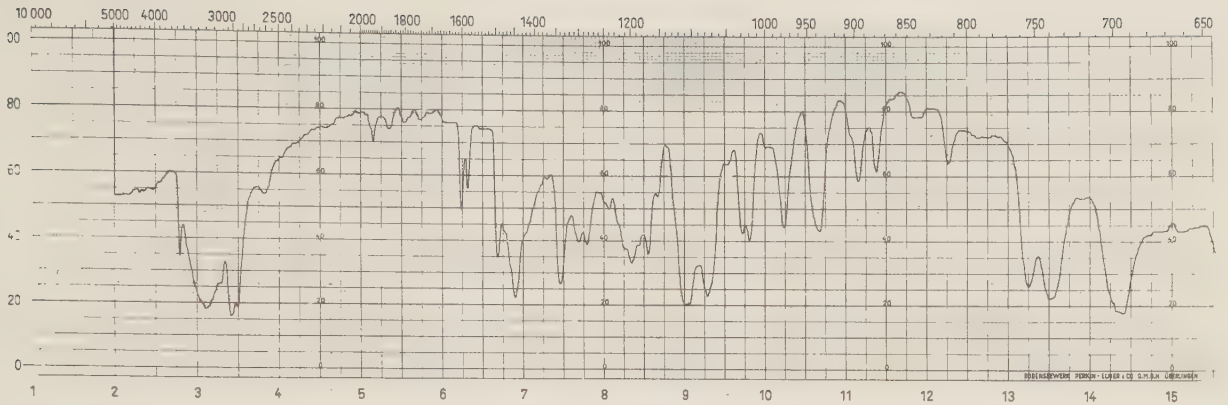
Spectre I.R. N° 11 - Phényl-1 méthoxy-4 bicyclo-(2,2,2) octane

Spectre I.R. N° 12 - Méthyl-2 hydroxy-5 bicyclo-(3,2,1) octène-2



Spectre I.R. N° 13 - Phényl-2 méthoxy-5 bicyclo-(3,2,1) octane

Spectre I.R. N° 14 - Acide -(carboxy-3 hydroxy-1 cyclopentyl) -1
acétique



INDEX BIBLIOGRAPHIQUE.

- 1 - J. COLONGE et R. VUILLEMEY, Bull. Soc. chim., 1961, 28, 2235.
- 2 - R.F. NYSTROM, S.W. CHAIKIN et W.G. BROWN, J. amer. chem. Soc., 1949, 71, 3245.
- 3 - H. MEERWEIN et J. SCHÄFER, J. prakt. Chem., 1922, (2), 104, 294.
- 4 - H. PINES et H.E. ESCHINAZI, J. amer. chem. Soc., 1956, 78, 5940-3.
- 5 - J.C. WESTFAHL et T.L. GRESHAM, J. amer. chem. Soc., 1955, 77, 936-9.
- 6 - H. MEERWEIN et J. SCHÄFER, J. prakt. Chem., 1922, (2), 104, 307.
- 7 - J. COLONGE et P. DUMONT, Bull. Soc. chim., 1947, 14, 38-46.
- 8 - A.A. BALANDIN et E.I. KLABUNOVSKII, Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R., 1959, 129, 102-4. Chem. Abstr., 1960, 54, 6278. b.
- 9 - P. RUGGLI et A.H. LUTZ, Helv. chim. Acta, 1947, 30, 1070-2.
- 10 - B. FORESTI et C. CHIUMMO, Gazz. chim. ital., 1937, 67, 408-16.
- 11 - H. ADKINS et H. R. BILLICA, J. amer. chem. Soc., 1948, 70, 695-8.
- 12 - V.A. SLABEY et P.H. WISE, J. amer. chem. Soc., 1949, 71, 3252-3.
- 13 - N.I. SHUIKIN, I.F. BEL'SKII et G.K. VASILEVSKAYA, Z. Chem., 1962, 2, 359-62 ; Chem. Abstr., 1963, 59, 2750 d.
- 14 - B.N. DOLGOV et Yu.N. VOLNOV, J. gen. Chem. (U.R.S.S.), 1931, 1, 625 ; Chem. Abstr., 1932, 26, 3494 h.

- 15 - KÔG. KAG. ZASSHI 1957 60 1527
Chem. Abst. 53 21630e
- 16 - D.R. LEVERING et E. LIEBER, J. amer. chem. Soc.,
1949, 71, 1515.
- 17 - R.B. BLANC et D.T. GIBSON, J. chem. Soc., 1954, pp.2487-9.
- 18 - M. DELEPINE et A. HOREAU, C.R.Acad.Sci., 1935, 201, 1301-5,
C.R.Acad.Sci., 1936, 202, 195-8.
- 19 - FAILLEBIN, C.R.Acad.Sci., 1922, 175, 1077.
- 20 - G. VAVON et D. IVANOFF, C.R.Acad.Sci., 1923, 177, 453-6.
- 21 - J.H. BREWSTER, J. PATTERSON et D.A. FIDLER,
J. amer. chem. Soc., 1954, 76, 6368-71.
- 22 - N.L. WINDLER, HUANG. MINLON, et M. TISCHLER,
J. amer. chem. Soc., 1951, 73, 3818.
- 23 - H.A. BRUSON, J. amer. chem. Soc., 1942, 64, 2850.
- 24 - H.G. BLANC, C.R.Acad.Sci., 1907, 144, 1356.
Bull. Soc. chim., 1908, (4), 3, 778.
- 25 - J. COLONGE et R. VUILLEMEY, Bull. Soc. chim., 1961, 28, 2237.
- 26 - O. DIELS, K. ALDER, E. PETERSON et F. QUERBERITZ,
Ann. chem. 1930, 478, 137.
- 27 - W. von E. DOERING, M. FARBER et A.A. SAYIGH,
J. amer. chem. Soc., 1952, 74, 4370.
- 28 - W.C. WILDMAN et D.R. SAUNDERS, J. org. Chem., 1954, 19, 381.
- 29 - M. SCHWARTZ et M. MAIENTHAL, J. org. Chem., 1960, 25, 449.
- 30 - J. HINE, J.A. BROWN, L.H. ZALKOW, W.E. GARNER et M. HINE,
J. amer. chem. Soc., 1955, 77, 594.
- 31 - C.A. GROB, M. OHTA, E. REUK et A. WEISS,
Hely. chim. Acta, 1958, 41, 1191-7.
- 32 - a) J. BREDT, Ann. Chem., 1913, 395, 28.
b) J. BREDT et W. HOLZ, J. prakt. Chem., 1917, 95, (2), 134.
c) Revue d'ensemble de la règle de BREDT,
F.C. FAWCETT, Chem. Rev., 1950, 47, 219.
- 33 - R. CORNUBERT, P. ANZIANI, R. ANDRE, M. de DEMO,
R. JOLY et P. ROBINET, Bull. Soc. chim., 1945, 12, (5), 367.
- 34 - A. HALLER et R. CORNUBERT, C.R.Acad.Sci.,
1924, 179, 315.

- 35 - H.G. BLANC, Bull. Soc. chim., 1908, 4, (3), 780.
- 36 - K. ALDER et R. REUBKE, Chem. Ber., 1958, 91, 1525-35.
- 37 - G. VAVON, R. DULOU et N. LOZAC'H, Manipulations de Chimie Organique, 1946, p. 63.
- 38 - A. HALLER et E. BAUER, C.R. Acad. Sci., 1906, 142, 677.
- 39 - R. VUILLEMEY, Thèse doctorat ès-sciences physiques, Lyon 1961.
- 40 - V.N. IPATIEFF, H. PINES, V. DVORKOVITZ, R.C. OLBERG et M. SAVOY, J. Org. Chem., 1947, 12, 34-42.
- 41 - V.N. IPATIEFF, G.J. CZAJKOWSKI et H. PINES, J. org. Chem., 1952, 17, 1431-6.
- 42 - W. von E. DOERING et M. FARBER, J. amer. chem. Soc., 1949, 71, 1514.
- 43 - A.F. BICKEL, J. KNOTNERAS, E.C. KOOYMAN et G.C. VEGTER, Tetrahedron, 1960, 9, 230.
- 44 - M.S. NEWMANN et Yu. TIEN-YU, J. amer. chem. Soc., 1952, 74, 507.
- 45 - K. ALDER, H. KRIEGER et H. WEISS, Chem. Ber., 1955, 88, 144.
- 46 - S. WINSTEIN et D. TRIFAN, J. amer. chem. Soc., 1949, 71, 2953.
- 47 - H.M. WALBORSKY, M.E. BRAUN et A.A. YOUSSEF, J. amer. chem. Soc., 1961, 83, 988-93.
- 48 - H.M. WALBORSKY, J. WIBB et C.G. PITT, J. org. Chem., 1963, pp. 3214-16.
- 49 - H.C. BROWN, "The Transition State" - Special publication n° 16 - Chemical Society - London 1962.
- 50 - P.S. SHELL et R.J. MAXWELL - ; J. amer. chem. Soc., 1962, 84, 3963.
- 51 - J.J. HURST et G.H. WHITHAM, J. chem. Soc., 1963, pp. 710-16.
- 52 - P.P. BARTLETT, Ann. Chem., 1962, 653, 45-55.
- 53 - H.C. BROWN et H.M. BELL, J. amer. chem. Soc., 1963, 85, 2324.
- 54 - S. WINSTEIN, ANITA, H. LEWIN et K.C. PANDE, J. amer. chem. Soc., 1963, 85, 2324-6.

- 55 - R. P. LUTZ et J.D. ROBERTS, J. amer. chem. Soc., 1962, 84, 3715-21.
- 56 - P. von R. SCHLEYER, D.C. KLEINFELTER et H.G. RICHEY Jr., J. amer. chem. Soc., 1963, 85, 479-81.
- 57 - J. KNOTNERAS et H. SCHILLING, Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 1964, 83, 1185-9.
- 58 - N.A. Le BEL, J.E. HUBER et L. H. ZALKOW, J. amer. chem. Soc., 1962, 84, 2226-33.
- 59 - Chemische Werke Huels A.G. (F. DERICHS et H. BUEREN), Ger. 1.167.337, 1961 ; Chem. Abstr., 1964, 61, 593^e.
- 60 - G. Le NY, C.R. Acad. Sci., 1960, 251, 1526.
- 61 - STRAIWIESER Jr., Chem. Rev., 1956, 56, 571.
- 62 - S. WINSTEIN et P. CARTER, J. amer. chem. Soc., 1961, 83, 4485-6.
- 63 - J. MEINWALD et E. FRAUENGLASS, J. amer. chem. Soc., 1960, 82, 5235-9.
- 64 - F.W. SEMMLER et P.P. BARTLETT, Ber., 1907, 40, 4595.
Ber., 1908, 41, 867.
- 65 - a) V.N. IPATIEFF, J.E. GERMAIN, W.W. THOMPSON
et H. PINES, J. org. Chem., 1952, 17, 272-85.
b) V.N. IPATIEFF, et H. PINES, J. org. Chem., 1952, 17, 485.
- 66 - W.G. DAUBAN et J.W. Mc FARLAND, J. amer. chem. Soc., 1960, 82, 4245-8.
- 67 - L.J. BELLAMY, "The Infrared Spectra of Complex Molecules", 1958.
- 68 - Organic Syntheses, Vol. I, p. 224.
- 69 - K. MIESCHER et J.R. BILLETER, Helv. chim. Acta, 1939, 22, 601-10.
- 70 - J. COLONGE et R. GELIN, Bull. Soc. chim., 1954, 21, 209-21.
- 71 - BEN CARROLL et D.G. KUBLER, H.W. DAVIS et A.M. WHALEY, J. amer. chem. Soc., 1951, 73, 5382.
- 72 - J.M. CONIA, Ann. Chim., 1953, 8, 739.

- 73 - F. LIEBIG, Ann. der Pharm., 1835, 14, 140.
 - 74 - S. VEIBEL, Identification des substances organiques, 1957, p. 87.
 - 75 - W. S. JOHNSON, C. D. GUTSCHE et R. D. OFFENHAUER,
J. amer. chem. Soc., 1946, 68, 1648.
 - 76 - J. BOUGAULT, Ann. Chim. Phys., 1902, 25, 519.
 - 77 - K. ICHI MORITA et Z. SUZUKI, Tetrahedron Letters, 1964,
pp. 263-7.
-

DEUXIEME THESE.

Propositions données par la Faculté :

POLAROGRAPHIE EN MILIEU SELS FONDUS.

vu :

Les Membres du Jury :

J. COLONGE

J. CHOPIN

J.C. - MERLIN

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences

Jean BRACONNIER.

Vu et accordé le permis d'imprimer :

LYON, le 30 Août 1965 .

Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université :

P. LOUIS.

L M D

99, Av. de Saxe, LYON

Dépôt Légal - Septembre 1965

